

3/7/3 (Item 3 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011220771 **Image available**

WPI Acc No: 1997-198696/ 199718

Mfg. electrophotographic printing plate giving high accuracy - by toner
image transfer onto prim. receptor and further onto member to be
transferred, transfer layers being chemically removed

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9054463	A	19970225	JP 95224530	A	19950810	199718 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95224530 A 19950810

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9054463	A	55	G03G-013/26		

Abstract (Basic): JP 9054463 A

A toner image formed on a photoreceptor having a separable surface,
is transferred onto a prim. receptor through first and second transfer
layers, and is further transferred onto a member to be transferred,
with the transfer layer. The transfer layers are removed by chemical
treatment.

ADVANTAGE - Image has both high accuracy and quality.

Dwg.1/4

Derwent Class: G05; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-013/26

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-54463

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl.⁸
G 0 3 G 13/26

識別記号 庁内整理番号

F I
G 0 3 G 13/26

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願平7-224530

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

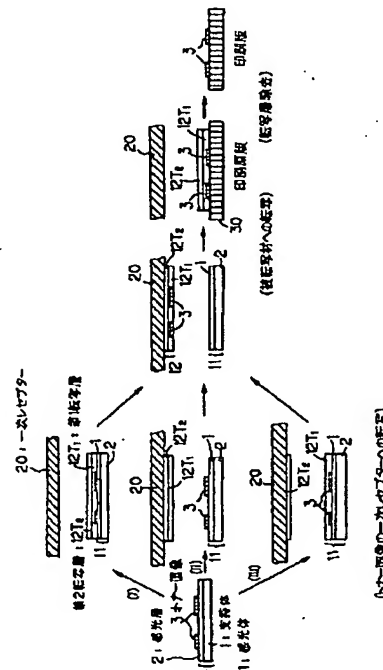
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電子写真式製版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 剥離性表面を有する電子写真感光体11上に電子写真プロセスによりトナー画像3を形成し、ガラス転移点の異なる2種以上の樹脂を同一粒子内に含有する樹脂粒子(AW)を用いて電着塗布された感光体11側の第1転写層12(T₁)及びガラス転移点10〜35℃又は軟化点30〜50℃の樹脂を含有する粒子(A₂L)を用いて電着塗布された一次レセプター20側の第2転写層12(T₂)を介してトナー画像3を一次レセプター20上へ転写し、一次レセプター20上のトナー画像3を転写層12ごと印刷時に平版印刷可能な親水性表面となる被転写材30に転写し、被転写材30上の転写層12を化学反応処理により除去して印刷版を作成する。

【解決手段】 転写層の転写性や不感脂化処理性が向上し、且つ高精細、高画質の画像を有する印刷版が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 剥離性表面を有する電子写真感光体上に電子写真プロセスによりトナー画像を形成した後、下記(i)～(iii)のうちのいずれか1つの方法によりトナー画像を一次レセプター上へ転写し、一次レセプター上のトナー画像を転写層ごと印刷時に平版印刷可能な親水性表面となる被転写材に転写し、次いで転写された被転写材の転写層を化学反応処理により除去することを特徴とする電子写真式製版印刷版の作成方法。

(i) トナー画像を形成した電子写真感光体上の全面に第1転写層(T_1)及び第2転写層(T_2)を形成した後、一次レセプター上に転写層ごとトナー画像を転写する。

(ii) 一次レセプター上に第2転写層(T_2)及び第1転写層(T_1)を形成し、その上に電子写真感光体上のトナー画像を転写する。

(iii) トナー画像を形成した電子写真感光体上の全面に第1転写層(T_1)を及び一次レセプター上に第2転写層(T_2)を各々形成した後、トナー画像を第1転写層(T_1)ごと一次レセプター上の第2転写層(T_2)の上に転写する。(ここで、上記第1転写層(T_1)及び第2転写層(T_2)は化学反応処理で除去可能な熱可塑性樹脂を主として含有する粒子を電着塗布法により成膜して成り、且つ感光体側と接する第1転写層(T_1)にガラス転移点 $20\sim100^\circ\text{C}$ 又は軟化点 $38\sim120^\circ\text{C}$ の樹脂(AH)及びガラス転移点 45°C 以下又は軟化点 60°C 以下の樹脂(AL)であって樹脂(AH)のガラス転移点又は軟化点が樹脂(AL)のそれよりも 2°C 以上高い少なくとも二種の樹脂を同一粒子内に含有してなる熱可塑性樹脂粒子(AW)を主として含有する粒子を用い、一次レセプター側と接する第2転写層(T_2)にガラス転移点 $10\sim35^\circ\text{C}$ 又は軟化点 $30\sim50^\circ\text{C}$ の樹脂(A_2)を主として含有する樹脂粒子(A_2 L)を用いる。)

【請求項2】 熱可塑性樹脂粒子(AW)及び(A_2 L)が、それぞれ下記の重合体成分(a)及び重合体成分(b)のうちの少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真式製版印刷版の作成方法。

重合体成分(a)： $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{R}^1$ { R^1 は $-\text{OH}$ 基、炭化水素基又は $-\text{OR}^2$ (R^2 は炭化水素基を表わす)基を表わす}基、フェノール性 OH 基、酸環状無水物含有基、 $-\text{CONHCOR}^3$ (R^3 は炭化水素基を表わす)基及び $-\text{CONHSO}_2\text{R}^3$ 基のうちの少なくとも1つの基を含有する重合体成分。

重合体成分(b)：化学反応で $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{R}^1$ { R^1 は $-\text{OH}$ 基、炭化水素基又は $-\text{OR}^2$ (R^2 は炭化水素基を表わす)基を表わす}基及び $-\text{OH}$ 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有する重合体成分。

【請求項3】 樹脂粒子(AW)及び(A_2 L)を電着塗布法で形成する際の樹脂粒子が、各々比誘電率3.5以下の電気絶縁性液体中に分散されて供給されることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真式製版印刷版の作成方法。

【請求項4】 電子写真感光体の表面が、少なくともトナー画像形成時には、JIS 2037-1980の「粘着テープ・粘着シート試験方法」による粘着力が、 $5.0\text{ gram}\cdot\text{force}(\text{g}\cdot\text{f})$ 以下であり、且つ一次レセプターの表面の粘着力が感光体表面の粘着力より大きいことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子写真式製版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体と転写層を利用した平版印刷版の作成方法に関し、更に詳細には、転写層の転写性に優れた、製版画質及び印刷画質が良好な電子写真式製版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷版、特に、原稿入力、補正、編集、割付から頁組まで一貫してコンピューター操作され、高速通信網や衛星通信により即時遠隔地の末端プロッターに出力できる電子編集システムにおいて、末端プロッターの出力から直接平版印刷版を作成する直接型印刷版を提供し得る高い光感度を有する感光体として電子写真感光体が用いられる。電子写真感光体を用いて平版印刷版を作成する方法として、電子写真プロセスでトナー画像形成後、非画像部を不感脂化処理液で不感脂化(親水化)して印刷版として用いる方法、トナー画像形成後、非画像部の光導電層を除去して印刷版とする方法が知られている。

【0003】しかしながら、感光層を親水化処理し電子写真感光体そのものの表面を改質して親水性非画像部を形成する方法あるいは感光層を溶出除去して親水性支持体表面を露出させる方法では、感光体、特に光導電層に用いられる光導電性化合物や結着樹脂などに種々の制約があり、得られる印刷版の画質や耐刷性の点で多くの問題点があった。

【0004】従来のこのような問題を解決するものとして、電子写真感光体の表面に化学反応処理により除去され得る熱可塑性樹脂からなる転写層を設け、該転写層上に通常の電子写真プロセスを用いてトナー画像を形成し、該トナー画像を転写層と共に平版印刷版としての親水性表面を形成する被転写材に転写した後、転写層を除去してトナー画像を被転写材上に残すことにより平版印刷版とする方法が国際公開WO93/16418号に記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この転写層を用いた印刷版の作成方法は、感光体表面を改質して親水性非画像

部を形成するのではなく、感光体とは別の転写層上にトナー画像を形成し、親水性表面を有する他の支持体上にトナー画像を転写層ごと転写させた後、転写層を化学反応処理により除去するものであるため、従前の光導電層に要求される種々の制約をうけることなく良好な画質の印刷版を得ることができる。

【0006】しかしながら、この方法では、転写層を熱圧転写する時の転写性が必ずしも充分でなく、細かな画像部での欠落がみられたり、感光体表面上にトナー画像や転写層の残存が認められた。特に、良好な転写を行うためには、被転写材に制約があり、例えば、紙支持体からなる平滑性の比較的に粗い被転写材の場合には、転写層の密着性が低下し、結果として転写が充分ではないことが判った。また、この方法では、転写層を形成した感光体上に、通常の電子写真プロセスによりトナー画像を形成するため、転写層は転写性や印刷版とするための溶出性の他に電子写真特性（E_p特性）も満足する必要がある。

【0007】1つの転写層に、転写性、溶出性及びE_p特性の全てを満足させることは容易なことではなく、用いられる樹脂の重合成分や分子量といった重合体の一次構造に種々の制約が生じる。特に、E_p特性の良否は、樹脂の帯電性、暗減衰特性（DQR）による影響が大きく、転写層の膜厚が5μmを越えると更にその影響は顕著になる。その結果、複写画像の濃度低下、細線・文字の欠落等の画像再現性に不都合を生じ易い。他方、転写層を薄層化すると、転写性が悪化する傾向にあるため、E_p特性と転写性の両方を満足させるのは非常に困難であった。

【0008】本発明は、このような転写層を用いた平版印刷版の作成方法において、優れた転写性を達成できるとともに、転写層のE_p特性の良否を勘案することなく良好な画像を得ることのできる平版印刷版の作成方法を提供することを目的とするものである。また、被転写材の種類によらず、完全に転写層及びトナー画像部を転写することのできる、転写層を用いた平版印刷版の作成方法を提供することを目的とする。更に、転写層を薄層化してもなお良好な転写性を有する、転写層を用いた平版印刷版の作成方法を提供することを目的とする。更に、転写ラチチュードを拡大し、不感脂化処理の条件を緩和することができる、転写層を用いた平版印刷版の作成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、剥離性表面を有する電子写真感光体上に電子写真プロセスによりトナー画像を形成した後、下記（i）～（iii）のうちのいずれか1つの方法によりトナー画像を一次レセプター上へ転写し、一次レセプター上のトナー画像を転写層ごと印刷時に平版印刷可能な親水性表面となる被転写材に転写し、次いで転写された被転写材の転写層を化

学反応処理により除去することを特徴とする電子写真式製版印刷版の作成方法により達成されることが見出された。

（i）トナー画像を形成した電子写真感光体上の全面に第1転写層（T₁）及び第2転写層（T₂）を形成した後、一次レセプター上に転写層ごとトナー画像を転写する。

（ii）一次レセプター上に第2転写層（T₂）及び第1転写層（T₁）を形成し、その上に電子写真感光体上のトナー画像を転写する。

（iii）トナー画像を形成した電子写真感光体上の全面に第1転写層（T₁）を及び一次レセプター上に第2転写層（T₂）を各々形成した後、トナー画像を第1転写層（T₁）ごと一次レセプター上の第2転写層（T₂）の上に転写する。（ここで、上記第1転写層（T₁）及び第2転写層（T₂）は化学反応処理で除去可能な熱可塑性樹脂を主として含有する粒子を電着塗布法により成膜して成り、且つ感光体側と接する第1転写層（T₁）にガラス転移点20～100℃又は軟化点38～120℃の樹脂（A_H）及びガラス転移点45℃以下又は軟化点60℃以下の樹脂（A_L）であって樹脂（A_H）のガラス転移点又は軟化点が樹脂（A_L）のそれよりも2℃以上高い少なくとも二種の樹脂を同一粒子内に含有してなる熱可塑性樹脂粒子（A_W）を主として含有する粒子を用い、一次レセプター側と接する第2転写層（T₂）にガラス転移点10～35℃又は軟化点30～50℃の樹脂（A₂）を主として含有する樹脂粒子（A₂L）を用いる。）

【0010】本発明の電子写真式製版印刷版の作成方法は、図1の概略図に示す通り、少なくとも支持体1及び感光層2からなる電子写真感光体11上に、通常の電子写真プロセスでトナー画像3を形成し、このトナー画像3を上記（i）～（iii）のいずれかの方法により転写層12（12T₁及び12T₂）を介させて一次レセプター20上に転写し、更に、オフセット印刷版に供される支持体と同様の支持体である被転写材30に熱転写によりトナー画像3を転写層12ごと転写し印刷原版とする。この被転写材に転写された転写層12を化学反応処理で除去することによって平版印刷版とするものである。

【0011】本発明は転写層形成後、一旦一次レセプター（中間媒体）上に転写し、更に最終被転写材に転写させることを第一の特徴とする。中間媒体を経由するため、中間媒体の弾性体としての働き（クッション効果）により、転写層及びトナー画像の転写性が向上する。即ち、転写層自身の厚みによるクッション効果を一次レセプターが受けもつことで転写性が向上する。

【0012】更に、本発明の転写層はトナー画像の上に前記（i）～（iii）のいずれかの工程を経て電着塗布法により、感光体側と接する第1転写層（T₁）及び一次レセプター側と接する第2転写層（T₂）の積層構造で設け、しかも各転写層の形成に上記の通りのガラス転移点

又は軟化点の調節された特定の樹脂粒子を用いることを第二の特徴とする。公知の平版印刷版を作成する際に用いられた転写層は電子写真プロセスによりトナー画像を形成する前に感光体上に設けられるため、転写層は電子写真特性(帯電性、暗電荷保持率、光感度等)を劣化させずに良好な複写画像を形成することが必要であった。本発明によれば、転写層は転写性と溶出性を満足させるよう設計すればよく、用いる樹脂の電気絶縁性を無視することができる。この結果、転写性のラチチュード拡大(転写圧や転写温度の軽減、転写速度の向上)と不感脂化処理条件の緩和を達成することができる。更に、感光体表面と第1転写層(T_1)との界面の接着力を小さくし、且つ一次レセプター表面と第2転写層(T_2)との密着力あるいは第1転写層(T_1)と第2転写層(T_2)との密着力を大きくすることによる相乗効果により、転写層の転写性が飛躍的に向上し、転写条件(温度・圧力)の軽減及び転写スピードの向上が可能となる。

【0013】これらの結果、印刷用支持体(被転写材)あるいは画像形成用トナーが種々異なっても、高精細・高画質の画像を欠落・太り・曲がりなどを生じることなく、高速度でも完全に転写する条件を見いだすことができ、且つ転写条件の軽減により電子写真感光体への加熱・加圧が軽減されることで、電子写真特性の劣化が抑制され感光体の繰り返し耐久性が向上する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に供せられる電子写真感光体について説明する。電子写真感光体としては、従来公知のいずれのものでも用いることができる。重要なことは、感光体上に形成されたトナー画像を後に転写層とともに容易に剥離できるように、感光体の表面が、トナー画像形成時に剥離性を有することである。特に本発明では、トナー画像形成時の感光体の表面のJIS 20237-1980の「粘着テープ・粘着シート試験方法」による粘着力が $50\text{ g}\cdot\text{f}$ 以下であることが好ましい。このように粘着力を調整することにより、感光体上に形成されたトナー画像の場合により転写層と一括して一次レセプター上に容易に且つ完全に転写することができる。

【0015】上記JIS 20237-1980「粘着テープ・粘着シート試験方法」による粘着力の測定は、8.3.1の180度引きはがし法に従い、以下の修正を加えて行う。

①「試験板」としてトナー画像が形成されるべき電子写真感光体を用いる。

②「試験片」として6mm巾のJIS C 2338-1984に従って製造された粘着テープを用いる。

③定速緊張形引張試験機を用い、120mm/分の速さで引きはがす。

即ち、上記試験板に、上記試験片の粘着面を下側にし、試験片の上からローラを約300mm/分の速さで一往復させて圧着する。圧着後20～40分の間に、定速緊張形引張試験機を用い、約25mmはがした後、120

mm/分の速さで引きはがす。20mmはがれるごとに力を読み取り、計4回読み取る。試験は3枚の試験片について行い、3枚の試験片から測定した12個の平均値を求め、これを10mm巾当りに比例換算する。

【0016】一次レセプターや被転写材の粘着力も、これらを試験板として用いることにより同様にして測定することができる。電子写真感光体表面の粘着力は、より好ましくは $30\text{ g}\cdot\text{f}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ g}\cdot\text{f}$ 以下である。

【0017】剥離性表面を有する感光体を得るには、具体的には、予め剥離性表面を有する感光体を用いる方法(第一の方法)、トナー画像を形成する前に通常汎用される電子写真感光体の表面にフッ素原子及び/又はケイ素原子を少なくとも含有する化合物(S)を適用することで感光体表面に剥離性を付与する方法(第二の方法)、及び化合物(S)を含有する液体現像剤を用いて感光体上にトナー画像を形成することで感光体への剥離性付与とトナー画像の形成とを同時に行う方法(第三の方法)が挙げられる。特に、第二及び第三の方法を適用することにより、電子写真感光体自体の表面剥離性を勘案する必要がなくなり、通常の電子写真感光体を用いることができる。

【0018】第一の方法に用いることができる剥離性表面を有する感光体の例としては、アモルファスシリコンの表面を剥離性に改質した光導電体を用いたものが挙げられる。アモルファスシリコンを主として含有する電子写真感光体の表面を剥離性に改質する方法としては、フッ素原子及び/又はケイ素原子を含有するカップリング剤(シランカップリング剤、チタンカップリング剤等)等でアモルファスシリコン層表面を処理する方法があり、特開昭55-89844号、特開平4-231318号、特開昭60-170860号、同59-102244号、同60-17750号等に記載されている。また、他の方法としては、後述する化合物(S)、特にフッ素原子及び/又はケイ素原子を置換基として含有する成分をブロックで含有する化合物(例えばポリエーテル、カルボン酸、アミノ基、カルビノール等変性のポリジアルキルシリコン類等)を吸着固定する方法が挙げられる。

【0019】また、剥離性表面を有する感光体の他の例としては、電子写真感光体とその表面近傍にケイ素原子及びフッ素原子の少なくとも一方を含有する(ケイ素原子及び/又はフッ素原子含有)重合体成分を含有する重合体を含むものが挙げられる。ここで、電子写真感光体の表面近傍とは、感光体の最上層を意味し、光導電層の上に設けられるコーバークート層及び最上の光導電層を包含する。即ち、光導電層を有する感光体の最上層としてオーバーコート層を設け、このオーバーコート層に上記重合体を含有させ剥離性を付与したもの、又は光導電層(単一光導電層及び積層光導電層のいずれでもよ

い)の最上層に上記重合体を含有させ、その表面を剥離性が発現する状態に改質させたもの等が挙げられる。このような感光体はその表面が良好な剥離性を有するため、トナー画像と転写層とを一括して一次レセプター上に容易且つ完全に転写することができる。

【0020】オーバーコート層又は最上の光導電層に剥離性を付与するには、その層の結着樹脂として、ケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する重合体を用いればよい。あるいはケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の重合体成分から成る重合体セグメントを含むブロック共重合体(表面偏在型共重合体)を他の結着樹脂とともに少量用いることも好ましい。また、かかるケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の樹脂は粒子の形で用いることもできる。なかでも、オーバーコート層を設ける場合には、光導電層とオーバーコート層の密着性を十分に保持できることから、表面偏在型共重合体を他の結着樹脂と併用することが好ましい。上記表面偏在型共重合体は、通常オーバーコート層全組成物100重量部中0.1～20重量部の割合で使用することができる。

【0021】そのようなオーバーコート層としては、具体的には、乾式トナーを用いたPPC感光体において、感光体の繰返し使用に対する感光体表面の耐久性を保持する1つの手段として公知となっている、感光体上に表面層を設けて保護するために用いられる保護層が挙げられる。例えばシリコン系ブロック共重合体を利用した保護層に関する技術として、特開昭61-95358号、同55-83049号、同62-87971号、同61-189559号、同62-75461号、同61-139556号、同62-139557号、同62-208055号等に記載のものが挙げられる。また、フッ素系ブロック共重合体を利用した保護層として、特開昭61-116362号、同61-117563号、同61-270768号、同62-14657号等に記載のものが挙げられる。更には、フッ素原子含有重合体成分を含有する樹脂を粒子の形で併用する保護層として、特開昭63-249152号及び同63-221355号に記載のものが挙げられる。

【0022】また、最上層の光導電層の表面を剥離性が発現した状態に改質する方法は、光導電体と結着樹脂とを少なくとも用いた、いわゆる分散型の感光体を用いる場合に有効に適用される。光導電層の最上層を構成する層に、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の重合体成分を含有する重合体セグメントをブロックで含有するブロック共重合体の樹脂、及びケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の重合体成分を含有する樹脂粒子の少なくともいずれか一方を共存させることにより、これらの材料が表面に濃縮・移行して偏在するため、剥離性表面に改質することができる。この共重合体及び樹脂粒子としては特開平5-197169号に記載されているものを挙げることができる。

【0023】更に表面偏在をより強固にするために、オーバーコート層や光導電層の結着樹脂として、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の重合体セグメントと、熱及び／又は光硬化性基含有成分を含有する重合体セグメントとを少なくとも1種ずつブロックで結合して成るブロック共重合体を用いることができる。かかる熱及び／又は光硬化性基含有成分を含有する重合体セグメントとしては、特開平5-197169号に記載されているものを挙げることができる。あるいは、光及び／又は熱硬化性樹脂を、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有樹脂とともに併用してもよい。

【0024】感光体表面を改質するのに有効な本発明のケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する重合体成分を含有する重合体は、樹脂(以下樹脂(P)と称する)又は樹脂粒子(以下樹脂粒子(PL)と称する)の形で用いられる。

【0025】重合体がランダム共重合体である場合には、ケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する重合体成分は、全重合体成分中60重量%以上であることが好ましく、より好ましくは80重量%以上である。より好ましくは、ケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する重合体成分を50重量%以上含有する重合体セグメント(α)とケイ素及び／又はフッ素原子含有重合体成分を0～20重量%含有する重合体セグメント(β)がブロックで結合して成るブロック共重合体である。更に好ましくは、ブロック共重合体中の上記セグメント(β)中に光及び／又は熱硬化性官能基を含有する重合体成分を少なくとも1種含有するブロック共重合体である。これらのブロック共重合体において、セグメント(β)中には、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分を全く含有しないものが好ましい。

【0026】重合体セグメント(α)及び(β)を含有するブロック共重合体(表面偏在型共重合体)を用いると、ランダム共重合体に比べ表面の剥離性自身が向上し、更には剥離性が保持される。即ち、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有のブロック共重合体を少量共存させて塗膜を形成すると、塗布後の乾燥工程終了までの間に、これらは容易に膜の表面部に移行・濃縮され、膜表面が剥離性を発現できる状態に改質される。

【0027】前述の様に、樹脂(P)において、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体セグメント(α)がブロック化されている場合には、他方のフッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分を含んでいても少ない重合体セグメント(β)が膜形成の結着樹脂との相溶性が良好なことから、これと十分な相互作用を行ない、トナー画像又は転写層が形成される場合においても、これらの樹脂はトナー画像や転写層への移行が抑制もしくは解消されて、トナー画像及び転写層と電子写真感光体との界面を明確に形成維持することができる(即ち、アンカー効果)。ブロック共重合体のセグメン

ト(β)中に硬化性基を含有する重合体を用いて成膜時に重合体間を架橋することで、更に感光体との界面を明確に維持する効果が発揮される。

【0028】重合体は、前記の如く、樹脂粒子(PL)として用いられてもよい。好ましい樹脂粒子(PL)は、非水溶媒中に分散される樹脂粒子である。かかる樹脂粒子としては、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分を含有する、非水溶媒に不溶な重合体セグメント(α)と、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分を含有しても20%以下である、非水溶媒に可溶性の重合体セグメント(β)とを結合して成るものが好ましい。樹脂粒子(PL)の場合には、不溶化している重合体セグメント(α)の作用により、表面への移行・濃縮が行われ、更に、粒子に結合した非水溶媒に可溶性の重合体セグメント(β)が、前記樹脂の場合と同様に、結着樹脂と相互作用してアンカー効果の作用を行なう。更には硬化性基を重合体中又は結着樹脂中に含有することで、トナー画像への移行が解消される。

【0029】樹脂(P)及び樹脂粒子(PL)において、いわゆる表面偏在型共重合体である場合、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の重合体成分を含有するセグメント(α)において、該重合体成分は、セグメント(α)全体の総量の内、少なくとも50重量%を含み、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。また、セグメント(β)においては、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分はセグメ

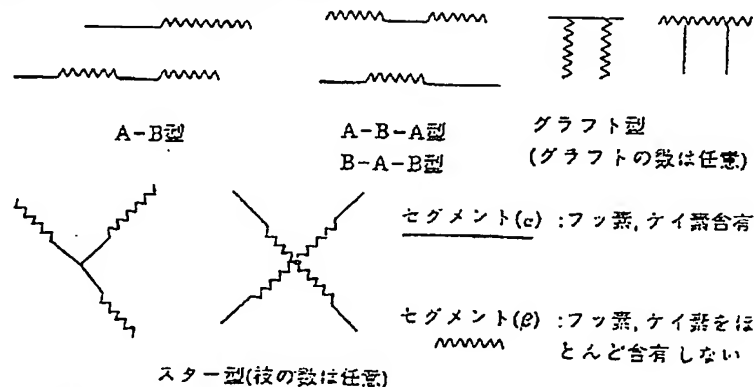
ント(β)全体総量の内20重量%以下であり、好ましくは0重量%である。セグメント(α)とセグメント(β)の割合は、1~95対5~99(重量比)で、好ましくは、5~90対10~95(重量比)である。樹脂(P)及び樹脂粒子(PL)ともに、この範囲において、光導電層最上層部表面への良好な濃縮効果及びアンカー効果が得られる。

【0030】樹脂(P)の重量平均分子量は、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。樹脂(P)におけるセグメント(α)部の重量平均分子量は、 1×10^3 以上である事が好ましい。樹脂粒子(PL)は、その平均粒径が好ましくは0.001~1μm、より好ましくは0.05~0.5μmである。

【0031】樹脂(P)における、いわゆる表面偏在型共重合体として好ましい態様は、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分がブロックで構成されているものが挙げられる。ここでブロックで構成するとは、フッ素原子及び／又はケイ素原子を50重量%以上含有する重合体セグメント(α)を重合体中に有していることをいい、例えば下記に示すようなA-B型ブロック、A-B-A型ブロック、B-A-B型ブロック、グラフト型ブロック、スター型ブロック等が挙げられる。

【0032】

【化1】



【0033】このような表面偏在型共重合体、その製造方法及びこれらを用いた剥離性表面を有する感光体については、特開平5-197169号、同6-289663号等に具体的に記載されている。

【0034】次に、剥離性表面を有する感光体を得る第二の方法である、トナー画像形成前に、通常の電子写真感光体の表面上に剥離性化合物(S)を適用して感光体表面を剥離性にする方法について説明する。

【0035】本発明では、感光体の表面に化合物(S)を適用することにより感光体表面に所望の剥離性を付与することができる。電子写真感光体の表面に化合物(S)を適用するとは、化合物(S)を電子写真感光体

表面に供給して、感光体表面に化合物(S)が吸着または付着した状態を形成することをいう。

【0036】化合物(S)を電子写真感光体表面に適用するには、従来公知のいずれの方法を用いてもよい。この電子写真感光体への剥離性付与は、電子写真プロセスを行う装置内で行うことが好ましい。電子写真感光体の表面に化合物(S)を適用する手段を本発明に用いられる装置に適宜組み込める態様にして用いることができる。

【0037】化合物(S)の感光体表面への適用量は特に規定されるものではなく、感光体の電子写真特性への悪影響が実用上問題とならなければよい。通常塗膜膜厚

で1 μ m以下で充分であり、本発明の剥離性の発現は「Weakboundary Layer」(Bikerman "The Science of Adhesive Joints" Academic Press(1961年刊)により定義)の状態に充分である。本発明においては、化合物(S)が電子写真感光体上に吸着又は付着して表面に剥離性を付与し、好ましくは感光体表面の粘着力が50g・f以下となればよい。

【0038】本発明の製版印刷版作成方法において、常にこの工程を繰り返す必要はなく、用いる感光体及び化合物(S)適用による剥離性を保持できる能力及びその手段の組み合わせに従って、適宜行えばよい。また、予め表面剥離性の電子写真感光体を繰り返し使用した場合に、感光体表面の剥離性が低下した時に化合物(S)を適用してもよい。これにより、感光体表面の剥離性を簡便に保持することができる。

【0039】剥離性化合物(S)としては、フッ素原子及び／又はケイ素原子を少なくとも含有する化合物が挙げられ、電子写真感光体表面の剥離性を改善するものであれば、その構造は特に限定されるものではなく、低分子化合物、オリゴマー、ポリマーのいずれでもよい。オリゴマー又はポリマーの場合、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含有する置換基は、重合体の主鎖に組み込まれていてもよく、あるいは重合体の側鎖の置換基として存在していてもよい。好ましくは、オリゴマー又はポリマーにおいて、該置換基を含有する繰り返し単位をブロックで含有するものが挙げられ、これらは電子写真感光体表面への吸着性及び剥離性を特に有効に発現する。

【0040】これらのフッ素原子及び／又はケイ素原子を含有する置換基は、具体的には、前記の樹脂(P)に関連して述べたものと同様であり、特開平5-197169号に記載されるものである。

【0041】本発明で用いられるフッ素原子及び／又はケイ素原子含有の化合物(S)としては、具体的には、吉田時行等編「新版・界面活性剤ハンドブック」工学図書(株)刊(1987年)、刈米孝夫監修「最新・界面活性剤応用技術」(株)シーエムシー(1990年)、伊藤邦雄編「シリコン・ハンドブック」日刊工業新聞社刊(1990年)、刈米孝夫監修「特殊機能界面活性剤」(株)C. M. C. (1986年)、A. M. Schwartz et al「Surface Active Agents and Detergents vol. II」等に記載のフッ素系及び／又はケイ素系有機化合物が挙げられる。更には、石川延男「フッ素化合物の合成と機能」(株)C. M. C. (1987年)、平野二郎等編「含フッ素有機化合物—その合成と応用—」(株)技術情報協会(1991年)、石川満夫監修「有機ケイ素戦略資料」第3章(株)サイエンスフォーラム(1991年)等の文献に記載の合成方法を利用して、化合物(S)を合成することができる。

【0042】化合物(S)がいわゆるブロック共重合体である場合には、フッ素原子及び／又はケイ素原子含有の重合体成分がブロックで構成されていればよい。こ

でブロックで構成するとは、フッ素原子及び／又はケイ素原子を有する成分を70重量%以上含有する重合体セグメントを重合体中に有していることをいい、例えば前記樹脂(P)で述べたと同様なA-B型ブロック、A-B-A型ブロック、B-A-B型ブロック、グラフト型ブロックあるいはスター型ブロック等が挙げられる。化合物(S)の具体的な化合物例及び使用態様については、特開平7-5727号に詳細に記載されている。

【0043】更に、本発明においては、剥離性表面を有する感光体を得る第三の方法として、トナー画像形成用の液体現像剤中に剥離性化合物(S)を含有させることで感光体への剥離性の付与とトナー画像の形成とを同時に行う方法を挙げることができる。具体的には、液体現像剤1.0リットル中に少なくとも0.01g溶解するフッ素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物(S)を少なくとも1種含有する液体現像剤が用いられる。上記液体現像剤中に含有される化合物(S)は、画像形成用トナー粒子が電気泳動して感光体表面に電着される前に、感光体に吸着又は付着するため、結果的にトナー画像形成前に剥離性を有する感光体とすることができる。

【0044】本発明に供せられる電子写真感光体の構成及び材料は、従来公知のいずれでも用いることができ、限定されるものではない。例えば、R. M. Schaffert, "Electrophotography" Focal Press London(1980)、S. W. Ing, M. D. Tabak, W. E. Haas, "Electrophotography Fourth International Conference" SPSE(1983)、篠原功、土田英俊、草川英昭編「記録材料と感光性樹脂」(株)学会出版センター刊(1979年)、小門宏、化学と工業、39(3)、161(1986年)、総合技術資料集「最近の光導電材料と感光体の開発・実用化」日本科学情報(株)出版部(1986年)、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」コロナ社(株)(1986年)、電子写真学会編「電子写真用有機感光体の現状シンポジウム」予稿集(1985年)等の成書、総説に記載の各種感光体が挙げられる。即ち、光導電性化合物自身から成る単独層、又は、光導電性化合物を結着樹脂中に分散した光導電層が挙げられ、分散された光導電層は単一層型でもよいし積層型でもよい。

【0045】また本発明において用いられる光導電性化合物は無機化合物あるいは有機化合物のいずれでもよい。本発明の光導電性化合物として用いられる無機化合物としては、例えば酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛、硫化カドミウム、セレン、セレンーテルル、無定形シリコン、硫化鉛等従来公知の無機光導電性化合物が挙げられ、これらは、結着樹脂とともに光導電層を形成してもよいし、また、蒸着又はスパッタリング等により単独で光導電層を形成してもよい。酸化亜鉛、酸化チタン等の無機光導電性化合物を用いる場合は、無機光導電性化合物100重量部に対して結着樹脂を10~100重量

部、好ましくは15～40重量部なる割合で使用する。

【0046】一方、有機化合物を用いた光導電層としては、従来公知のいずれでもよく、具体的には、有機光導電性化合物、増感染料、結合樹脂を主体とする光導電層、第二は、電荷発生剤、電荷輸送剤、結合樹脂を主体とする光導電層及び電荷発生剤と電荷輸送剤とをそれぞれ別の層に含有した二層構成の光導電層が挙げられる。本発明の電子写真感光体は上記の光導電層のいずれの形態をとっていてもよい。第二の例の場合には、有機光導電性化合物が電荷輸送剤としての機能を果たす。

【0047】本発明に用いられる有機光導電性化合物は特に限定されるものではなく、公知の化合物を用いることができる。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アズレニウム塩誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、N、N-ビカルバジル誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ベンジジン誘導体、スチルベン誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリ-2-ビニル-4-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5-フェニル-オキサゾール、ポリ-3-ビニル-Nエチルカルバゾール等のビニル重合体、ポリアセナフチレン、ポリインデン、アセナフチレンとスチレンの共重合体等の重合体、トリフェニルメタンポリマー、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、ブロムピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の縮合樹脂等が挙げられる。有機光導電性化合物は場合により2種類以上併用することが可能である。

【0048】光導電層に含有される増感色素としては、電子写真感光体に使用される従来公知の増感色素が使用可能である。これらは、「電子写真」12、9(1973)、「有機合成化学」24(11)、1010(1966)等に記載されている。例えば、米国特許3,141,770号、同4,283,475号、特開昭48-25658号、特開昭62-71965号等に記載のビリリウム系染料、Applied Optics Supplement 350(1969)、特開昭50-39548号等に記載のトリアリールメタン系染料、米国特許3,597,196号等に記載のシアニン系染料、特開昭60-163047号、同59-164588号、同60-252517号等に記載のスチリル系染料等が有利に使用される。

【0049】光導電層に含有される電荷発生剤としては、電子写真感光体において従来公知の有機及び無機の各種の電荷発生剤が使用できる。例えば、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛、及び以下に示す有機顔料を使用することができ、これらをプリンターの光源の波長域に合った分光感度を有する電荷発生剤と

して任意に選択する。

【0050】有機顔料として、例えば、モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ顔料等のアゾ顔料、無金属あるいは金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、ペリレン系顔料、インジゴ、チオインジゴ誘導体、キナクリンドン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、スクアリウム塩系顔料、アズレニウム塩系顔料等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を併用して用いることもできる。

【0051】また、電荷輸送剤と併用して用いる光導電層においては、組み合わせて用いる電荷発生剤の種類との適合性の良好なものが選ばれるが、具体的には、前記した有機光導電性化合物として知られる化合物群が挙げられる。

【0052】有機光導電性化合物と結合樹脂の混合比は、有機光導電性化合物と結合樹脂との相溶性によって有機光導電性化合物の含有率の上限が決まり、これを上回る量を添加すると有機光導電性化合物の結晶化が起こり好ましくない。有機光導電性化合物の含有量が少ないほど電子写真感度は低下するので、有機光導電性化合物の結晶化が起こらない範囲で、できるだけ多くの有機光導電性化合物を含有させるのが好ましい。有機光導電性化合物の含有率としては、結合樹脂100重量部に対し、有機光導電性化合物5～120重量部、好ましくは10～100重量部である。

【0053】本発明の感光体に用いることのできる結着樹脂（以下結着樹脂(B)と称することもある）は、従来公知の電子写真感光体に用いられる樹脂のいずれでもよく、重量平均分子量は好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ のものである。また、結着樹脂のガラス転移点は好ましくは $-40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-10^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ である。例えば、柴田隆治・石渡次郎、高分子、第17巻、第278頁(1968年)宮本晴視、武井秀彦、イメージング、1973(No.8)、中村孝一編「記録材料用バインダーの実際技術」第10章、C.H.C.出版(1985年)電子写真学会編、「電子写真用有機感光体の現状シンポジウム」予稿集(1985年)小門宏編、「最近の光導電材料と感光体の開発・実用化」日本科学情報(株)(1986年)電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」第5章コロナ社(株)(1988年)、D. Tatt, S. C. Heidecker, Tappi, 49(No.10), 439(1966)、E. S. Baltazzi, R. G. Blanclotte et al., Phot. Sci. Eng. 16(No.5), 354(1972)、グエン・チャン・ケー、清水勇、井上英一、電子写真学会誌18(N o.2), 22(1980)等の成書・総説に記載の化合物等が挙げられる。

【0054】具体的には、オレフィン重合体及び共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体及び共重合体、アルカン酸アリル重合体及び共重合体、スチレン及びその誘導体の重合体

及び共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体、ブタジエン-不飽和カルボン酸エステル共重合体、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体及び共重合体、メタクリル酸エステル重合体及び共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、イタコン酸ジエステル重合体及び共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、水酸基変性シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基及びカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体（複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等）、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0055】特に、光導電体の結着樹脂(B)として、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の酸性基を含有する比較的分子量(10³~10⁴程度)の樹脂を併用することで、静電特性を改良することができる。例えば、特開昭64-70761号、特開平2-67563号、同3-181948号、同3-249659号に記載の樹脂が挙げられる。また、特定の中~高分子量の樹脂を用いることで、環境が著しく変動した場合でも安定した性能を維持することができる。例えば、特開平3-29954号、同3-77954号、同3-92861号及び同3-53257号に記載の酸性基をグラフト型共重合体のグラフト部の末端に結合する樹脂又は酸性基をグラフト型共重合体のグラフト部に含有する樹脂、特開平3-206464号及び同3-223762号記載の酸性基を含有するAブロックと酸性基を含有しないBブロックとからなるABブロック型共重合体をグラフト部に含有するグラフト型共重合体を挙げることができる。これらの樹脂を用いることで、光導電体を均一に分散させ、平滑性良好な光導電層を形成することができ、また環境の変化や半導体レーザー光を用いたスキニング露光方式を用いた場合においても、優れた静電特性を維持することができる。

【0056】光導電層の厚さは1~100 μ m、特に10~50 μ mが好適である。また、電荷発生層と電荷輸送層の積層型感光体の電荷発生層として光導電層を使用する場合は電荷発生層の厚さは0.01~5 μ m、特に0.05~2 μ mが好適である。

【0057】本発明では、可視光の露光又は半導体レーザー光の露光等光源の種類によって必要に応じて各種の色素を分光増感剤として併用することができる。例え

ば、前記した電子写真感光体に関する総説・文献、「電子写真」12、9(1973)、「有機合成化学」24(11)、1010(1966)、宮本晴規、武井秀彦：イメージング1973(No.8)第12頁、C. J. Young等：RCA Review 15、469頁(1954年)、清田航平等：電気通信学会論文誌、J63-C(No.2)、97頁(1980年)、原崎勇次等、工業化学雑誌、66、78及び188頁(1963年)、谷忠昭、日本写真学会誌35、208頁(1972年)、「Research Disclosure」1982年、216、117~118頁、F. M. Hamer「The Cyanine Dyes and Related Compounds」等の総説引例のカーボニウム系色素、ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン系色素、フタレイン系色素、ポリメチン色素(例えば、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、ロダシアニン色素、スチリル色素等)、フタロシアニン色素(金属を含有してもよい)等が挙げられる。

【0058】更には、必要に応じて、従来知られている種々の電子写真感光体用添加剤を用いることができる。これらの添加剤としては、電子写真感度を改良するための化学増感剤、皮膜性を改良するための各種の可塑剤、界面活性剤等が含まれる。

【0059】化学増感剤としては、例えばハロゲン、ベンゾキノ、クロラニル、フルオラニル、ブロマニル、ジニトロベンゼン、アントラキノ、2,5-ジクロロベンゾキノ、ニトロフェノール、無水テトラクロロフタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、N-ヒドロキシマレインイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノ、ジニトロフルオレノン、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸等の電子吸引性化合物、小門宏等「最近の光導電材料及感光体の開発・実用化」第4章~第6章：日本科学情報(株)出版部(1986年)の総説引例のポリアリーールアルカン化合物、ヒンダートフェノール化合物、p-フェニレンジアミン化合物等が挙げられる。また、特開昭58-65439号、同58-102239号、同58-129439号、同62-71965号等に記載の化合物等も挙げることができる。

【0060】可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレート、トリフェニルフォスフェート、ジイソブチルアジバート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ラウリン酸ブチル、メチルフタリールグリコレート、ジメチルグリコールフタレート等を光導電層の可撓性を向上するために添加できる。これらの可塑剤は光導電層の静電特性を劣化させない範囲で含有させることが好ましい。これら各種添加剤の添加量は、特に限定ではないが、通常光導電体100重量部に対して0.001~2.0重量部である。

【0061】電子写真感光体は、従来公知の支持体上に

設けることができる。一般的に電子写真感光層の支持体は導電性であることが好ましく、導電性支持体としては、従来と全く同様、例えば金属、紙、プラスチックシート等の基体に低抵抗性物質を含浸させるなどして導電処理したもの、基体の裏面（感光層を設ける面と反対面）に導電性を付与し、更にはカール防止を図る等の目的で少なくとも1層以上をコートしたもの、前記支持体の表面に耐水性接着層を設けたもの、前記支持体の表面層に必要に応じて少なくとも1層以上のアレコート層を設けたもの、アルミニウム等を蒸着した基体導電化プラスチックを紙にラミネートしたもの等が使用できる。具体的には、導電性基体あるいは導電化材料の例として、坂本幸男、電子写真、14(No.1)、2～11頁（1975年刊）、森賀弘之「入門特殊紙の化学」高分子刊行会（1975年刊）、M. F. Hoover, J. Macromol. Sci. Chem. A-4(6)、1327～1417頁（1970年刊）等に記載されているものが用いられる。

【0062】次に、電子写真感光体上にトナー画像を形成する方法について説明する。前述のように表面が剥離性を有する電子写真感光体上に、通常の電子写真プロセスによりトナー画像を形成する。即ち、帯電－露光－現像－定着の各プロセスを従来公知の方法（例えば、前記した「電子写真技術の基礎と応用」、「Electrophotography」等の成書に記載の方法）によって行う。また、表面の剥離性が不十分な場合には、かかる通常の電子写真プロセスに入る前に感光体表面に化合物（S）を適用することにより充分な剥離性を有する感光体とすることができる。

【0063】本発明に供される現像剤は液体現像剤が好ましく、従来公知の静電写真用液体現像剤を用いることができる。例えば、前述の「電子写真技術の基礎と応用」497～505頁、中村孝一監修「トナー材料の開発・実用化」第3章（日本科学情報社刊、1985年）、町田元「記録用材料と感光性樹脂」107～127頁（1983年刊）、（株）学会出版センター、電子写真学会「イメージング No. 2～5 電子写真の現像：定着・帯電・転写」等に詳細に記載されている。

【0064】具体的な液体現像剤の基本構成としては、電気絶縁性有機溶媒（例えばイソパラフィン系脂肪族炭化水素：アンソパーH、アイソパーG（エッソ社製）シェルゾール70、シェルゾール71（シェル社製）、IPソルベント1620（出光石油化学製）等）を分散媒として、着色剤である無機又は有機の顔料あるいは染料とアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ロジン等の分散安定性、定着性、荷電性を付与するための樹脂とを分散し、且つ、荷電特性の強化あるいは画像特性の改良等のために所望により種々の添加剤を加えてなる。

【0065】上記着色剤としては、公知の染料・顔料が任意に選択されるが、例えば、ベンジジン系、アゾ系、

アゾメチン系、キサンテン系、アントラキノン系、フラロシアニン系（含金属を含む）、チタンホワイト、ニグロシン、アニリンブラック、カーボンブラック等である。また、他の添加剤として、例えば原崎勇次「電子写真」第16巻、第2号、44頁に具体的に記載されているものが用いられる。例えば、ジエチルヘキシルスルホコハク酸金属塩、ナフテン酸金属塩、高級脂肪酸金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルリン酸金属塩、レシチン、ポリ（ビニルピロリドン）、半マレイ酸アミド成分を含む共重合体、クマロンインデン樹脂、高級アルコール類、ポリエーテル類、ポリシロキサン、ワックス類等が挙げられる。

【0066】液体現像剤の主要な各組成分の量は通常下記の通りである。樹脂（及び所望により用いられる着色剤）を主成分として成るトナー粒子は、担体液体1000重量部に対して0.5重量部～50重量部が好ましい。0.5重量部未満であると画像濃度が不足し、50重量部を超えると非画像部へのカブリを生じ易い。前記の分散安定用の担体液体可溶性樹脂も必要に応じて使用され、担体液体1000重量部に対して0.5重量部～100重量部程度加えることができる。荷電調節剤は担体液体1000重量部に対して0.001重量部～1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えても良く、それら添加物の総量は、液体剤の電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、トナー粒子を除去した状態の液体現像剤の電気抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の各添加量はこの限度内でコントロールされる。

【0067】液体現像剤の製造方法の具体例としては、着色剤及び樹脂をサンドミル、ボールミル、ジェットミル、アトライター等の分散機を用いて機械的に分散して着色粒子を製造する方法が、例えば、特公昭35-5511号、同35-13424号、同50-40017号、同49-98634号、同58-129438号、特開昭61-180248号等に記載されている。

【0068】他の着色粒子の製造方法としては、例えば分散樹脂粒子を微小粒径で単分散性の良好なものとして得る非水系分散重合方法を用いて製造し、これを着色する方法が挙げられる。着色の方法の1つとして、特開昭57-48738号等に記載されている如く、分散樹脂を好ましい染料で染色する方法がある。また、特開昭53-54029号に開示されている如く、分散樹脂と染料を化学的に結合させる方法、特公昭44-22955号等に記載されている如く、重合造粒法で製造する際に、予め色素を含有した単量体を用い、色素含有の共重合体とする方法等がある。

【0069】また、前記の如く剥離性化合物（S）を上記のように構成された液体現像剤に1リットル当たり0.01g～10gの範囲で加えて感光体表面の剥離性を調節してもよい。

【0070】デジタル情報に基づいて露光するレーザー光によるスキニング露光方式及び液体现像剤を用いる現像方式の組合せが、高精細な画像を形成できることから有効なプロセスである。その一例を以下に示す。まず、感光材料をフラットベツト上にレジスターピン方式による位置決めを行った後背面よりエアークッションにより吸引して固定する。次いで、例えば「電子写真技術の基礎と応用」(電子写真学会編、コロナ社、昭和63年6月15日発行)212頁以降に記載の帯電デバイスにより感光材料を帯電する。コロトロン又はスコトロン方式が一般的である。この時感光材料の帯電電位検出手段からの情報に基づき、常に所定の範囲の表面電位となるようフィードバックをかけ、帯電条件をコントロールすることも好ましい。その後例えば同じく上記引用資料の254頁以降に記載の方式を用いてレーザー光源による走査露光を行う。

【0071】次いで液体现像剤を用いてトナー画像を行う。フラットベツト上で帯電、露光した感光材料は、そこからはずして同上引用資料の275頁以降に示された湿式現像法を用いることができる。この時の露光モードは、トナー画像現像モードに対応して行われ、例えば反転現像の場合はネガ画像、即ち画像部にレーザー光を照射し、感光材料を帯電した時の電荷極性と同一電荷極性を持つトナーを用い、現像バイアス電圧を印加して露光部にトナーが電着するようにする。原理の詳細は同上引用資料の157頁以降に説明がある。現像後に余剰の現像液を除くために、同資料283頁に示されるようなスクイーズを行った後乾燥する。スクイーズ前に現像剤の担体液体のみでリンスをすることも好ましい。

【0072】次に、剥離性表面を有する感光体上に設けられたトナー画像を転写層を介して一次レセプター上に接触転写する。転写層の形成は、図1に示すように、

(i) 感光体のトナー画像上に全面にわたって第1転写層(T_1)及び第2転写層(T_2)の順で設ける、(ii) 一次レセプター上に第2転写層(T_2)及び第1転写層(T_1)の順で設ける、(iii) トナー画像上に全面にわたって第1転写層(T_1)及び一次レセプター上に第2転写層(T_2)を設ける、のいずれかの方法によって行われる。

【0073】まず、本発明に用いられる転写層について詳しく説明する。本発明の転写層は、電子写真感光体から一次レセプターを経て印刷版の支持体となる被転写材へトナー画像を転写するとともに、印刷版とするために、化学反応処理により除去される機能を有する層である。従って、本発明の転写層は、感光体上に形成されたトナー画像を効率よく且つ画像劣化を生じることなく一次レセプター上に転写し、次の転写プロセスでは被転写材の種類によらず容易に被転写材に転写する熱可塑性を有していること、及び印刷版とするために化学反応処理により容易に除去されることが望ましい。本発明の転写層は通常無色透明であるが、必要により、着色してい

もあるいは不透明でもよい。

【0074】また、本発明の転写層は、180℃以下の温度及び/又は30kgf/cm²以下の圧力、より好ましくは160℃以下の温度及び/又は20kgf/cm²以下の圧力という条件で転写されることが好ましい。上記値以下であれば、転写層を感光体表面から剥離・転写するために転写装置の熱容量及び圧力を維持するために装置を大型化する必要も殆どなく、適度な転写スピードで十分に転写を行うことができ、実用上問題がない。下限値は特に限定されないが、通常室温以上の温度又は100gf/cm²以上の圧力の転写条件で剥離可能となることが好ましい。

【0075】本発明では、第1転写層(T_1)及び第2転写層(T_2)を電着塗布法により形成する際に用いられる各樹脂粒子が以下の通りであることを特徴とする。

【0076】感光体側と接する第1転写層(T_1)を形成するために用いられる樹脂粒子(AW)は、ガラス転移点又は軟化点の2℃以上異なる少なくとも二種の樹脂(AH)(ガラス転移点20～100℃又は軟化点38～120℃)及び樹脂(AL)(ガラス転移点45℃以下又は軟化点60℃以下)を同一粒子内に含有する。ガラス転移点又は軟化点が上記範囲に属する樹脂(AH)及び樹脂(AL)を任意に選択して本発明に供することができる。樹脂(AH)と樹脂(AL)とは、ガラス転移点又は軟化点で2℃以上、好ましくは5℃以上、更に好ましくは10℃以上の差のある樹脂の組み合わせである。ここで、樹脂(AH)又は樹脂(AL)が2種以上含有される場合におけるガラス転移点又は軟化点の差は、樹脂(AH)中の最もガラス転移点又は軟化点の低いものと、樹脂(AL)中の最もガラス転移点又は軟化点の高いものとの差をいうものである。

【0077】樹脂(AH)と樹脂(AL)は、樹脂(AH)/樹脂(AL)が5～90/95～10(重量比)の割合で樹脂粒子(AW)に含有されることにより穏やかな転写条件(温度・圧力)での高速転写が可能となる。より好ましい使用割合は、樹脂(AH)/樹脂(AL)が10～70/90～30(重量比)である。

【0078】樹脂粒子(AW)中に含有される少なくとも二種の樹脂(AH)及び樹脂(AL)は、樹脂粒子(AW)内で任意に混在する状態又は樹脂(AH)が主たる部分と樹脂(AL)が主たる部分とに分離した層構造を形成する状態(即ちコア/シェル構造の粒子)のいずれでもよく、コア/シェル構造の場合には、コアとなる部分が樹脂(AH)であっても樹脂(AL)であってもよい。

【0079】一方、一次レセプター側と接する第2転写層(T_2)に用いられる樹脂(A_2)は、好ましくはガラス転移点10～35℃又は軟化点30～50℃、より好ましくはガラス転移点15～35℃又は軟化点30～45℃の樹脂である。

【0080】また、第1転写層(T₁)又は第2転写層(T₂)に用いられる樹脂(AH)、樹脂(AL)及び樹脂(A₂)の重量平均分子量は、それぞれ好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ の範囲である。

【0081】化学反応処理で除去可能な樹脂は、化学反応処理により溶解及び/又は膨潤して除去される樹脂、並びに化学反応処理により親水化されその結果溶解及び/又は膨潤して除去される樹脂を包含する。ここで、この熱可塑性で化学反応処理で除去可能な樹脂を一括して樹脂(A)と称する(前記樹脂(AH)、樹脂(AL)及び樹脂(A₂)が含まれる)。

【0082】化学反応処理により除去される樹脂(A)の1つの代表例は、アルカリ性処理液で除去し得る樹脂であり、特に有用な樹脂は重合体成分に親水性基を含有する樹脂である。また、他の代表例としては、親水性基を保護基で保護した形で含有しており、化学反応により親水性基を発現させ得る樹脂が挙げられる。官能基を親水性基に変換し得る化学反応は、従来公知の加水分解反応、加水素分解反応、加酸素分解反応、β-脱離反応、求核置換反応等を利用した処理液による親水化反応、又は化学的活性光線の照射を受けて分解反応することによる親水化反応のいずれでもよい。

【0083】特に、転写層用熱可塑性樹脂(A)が、下記の特定の親水性基を含有する重合体成分(a)及び化学反応で特定の親水性基を生成する官能基を含有する重合体成分(b)のうちの少なくともいずれか一方の重合体成分を含有する重合体であることが好ましい。

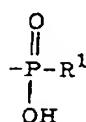
【0084】重合体成分(a)：-CO₂H基、-CHO基、-SO₃H基、-SO₂H基、-P(=O)(OH)R¹基(R¹は-OH基、炭化水素基又は-OR²基(R²は炭化水素基を表わす)を表わす)、フェノール性OH基、酸環状無水物含有基、-CONHCO³R³基(R³は炭化水素基を表わす)及び-CONHSO₂R³基のうちの少なくとも1つの基を含有する重合体成分。

重合体成分(b)：化学反応で-CO₂H基、-CHO基、-SO₃H基、-SO₂H基、-P(=O)(OH)R¹基(R¹は-OH基、炭化水素基又は-OR²基(R²は炭化水素基を表わす)を表わす)及び-OH基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有する重合体成分。

【0085】ここで、-P(=O)(OH)R¹は、下記で表わされる基を示す。

【0086】

【化2】



【0087】上記のR¹、R²及びR³で示される炭化水

素基は、具体的には置換されていてもよい炭素数1~18の脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、アリル基、クロトニル基、ブテニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、フロロベンジル基、メトキシベンジル基等)又は置換されていてもよいアリール基(フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピル-メチル-フェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、シアノフェニル基、アセトアミドフェニル基、アセチルフェニル基、ブトキシフェニル基等)等である。

【0088】また、環状酸無水物含有基とは、少なくとも1つの環状酸無水物を含有する基であり、含有される環状酸無水物としては、脂肪族ジカルボン酸無水物、芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸無水物の例としては、コハク酸無水物、グルタコン酸無水物環、マレイン酸無水物環、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸無水物環、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物環、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物環、2,3-ビスクロ[2.2.2]オクタンジカルボン酸無水物環等が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基等が置換されていてもよい。芳香族ジカルボン酸無水物の例としては、フタル酸無水物環、ナフタレンジカルボン酸無水物環、ピリジンジカルボン酸無水物環、チオフェンジカルボン酸無水物環等が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)等が置換されていてもよい。

【0089】重合体成分(a)及び(b)の存在量が少なすぎると、転写層の化学反応処理による除去が難しくなり、印刷版として印刷すると非画像部の地汚れとなってしまう。他方、多すぎる場合には、樹脂(A)の他の共重合成分をいかに調整しても樹脂(A)のガラス転移点又は軟化点が高くなってしまい、結果として転写層の転写性の悪化を生じる。

【0090】従って、樹脂(A)における重合成分(a)及び重合成分(b)の含有量は以下の通りが好ましい。特定の親水性基を含有する重合体成分(a)のみを樹脂(A)に含有する場合には、樹脂(A)の全重合体成分中好ましくは3~50重量%、より好ましくは5~40重量%である。また、化学反応処理で親水性基を生成する官能基を含有する重合体成分(b)のみを含有する場合には、樹脂(A)の全重合体成分中好ましくは

3～100重量%、より好ましくは5～70重量%である。更には、重合体成分(a)及び重合体成分(b)を含有する場合には、樹脂(A)の全重合体成分中、重合体成分(a)は好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1～25重量%であり、重合体成分(b)は好ましくは3～99.5重量%、より好ましくは5～50重量%である。

【0091】次に、樹脂(A)中に含有され得る各重合体成分について詳述する。重合体成分(a)は、前記した様な特定の親水性基を含有する共重合成分であればよく、特に限定されるものではない。親水性基は塩の形をとってもよい。親水性基含有の共重合成分の具体例は、かかる親水性基を含有するビニル系化合物であればよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕」培風館(1986年刊)等に記載されている。具体的には、アクリル酸、 α 及び/又は β 置換アクリル酸(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノ)エチル体、 α -クロロ体、 α -プロモ体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -プロモ体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、

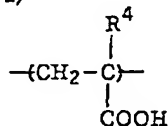
イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ペンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体及びこれらのカルボン又はスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に親水性基を含有する化合物等が挙げられる。

【0092】以下に上記親水性基含有の共重合成分(a)を例示する。ここで、 R^4 は-H又は- CH_3 を示し、 R^5 は-H、- CH_3 又は- CH_2COOCH_3 を示し、 R^6 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基、ベンジル基又はフェニル基を示し、eは1又は2の整数を示し、fは1～3の整数を示し、gは2～11の整数を示し、hは1～11の整数を示し、iは2～4の整数を示し、jは2～10の整数を示す。

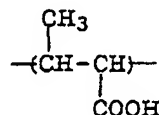
【0093】

【化3】

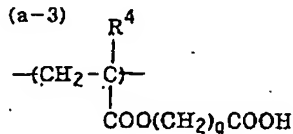
(a-1)



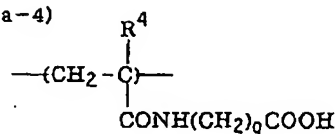
(a-2)



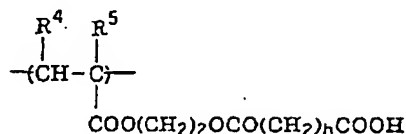
(a-3)



(a-4)



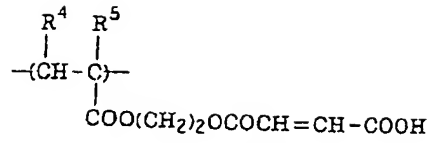
(a-5)



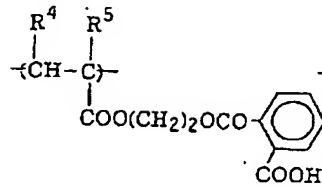
【0094】

【化4】

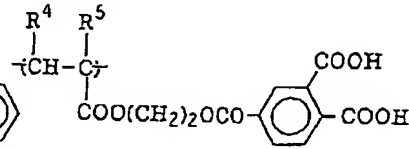
(b-6)



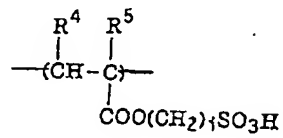
(a-7)



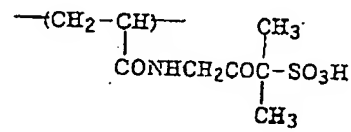
(a-8)



(a-9)

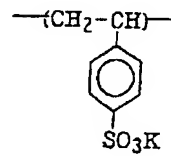
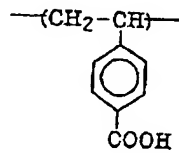


(a-10)

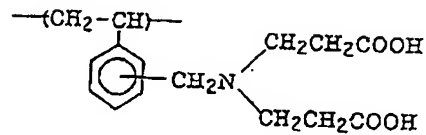


(a-11)

(a-12)



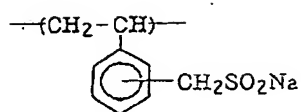
(a-13)



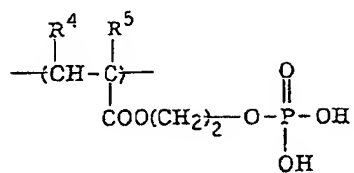
【0095】

【化5】

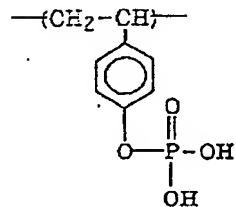
(a-14)



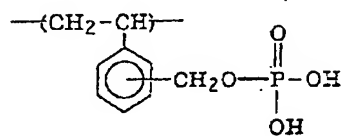
(a-15)



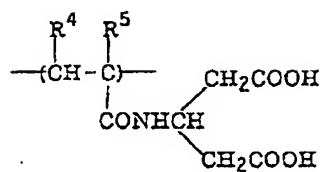
(a-15)



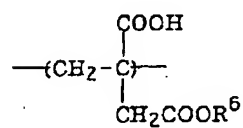
(a-17)



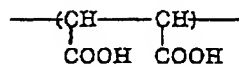
(a-18)



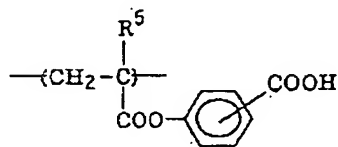
(a-19)



(a-20)



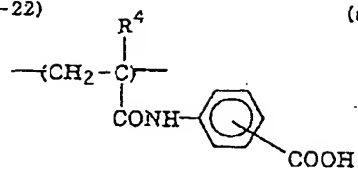
(a-21)



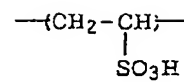
【0096】

【化6】

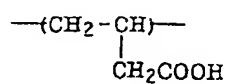
(a-22)



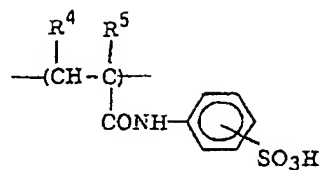
(a-23)



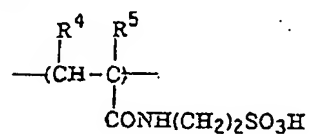
(a-24)



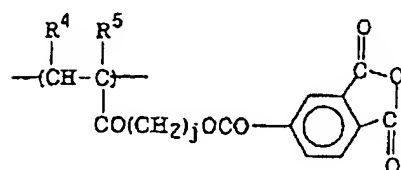
(a-25)



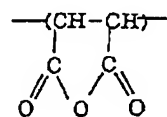
(a-26)



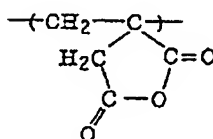
(a-27)



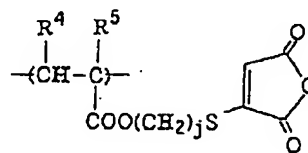
(a-28)



(a-29)

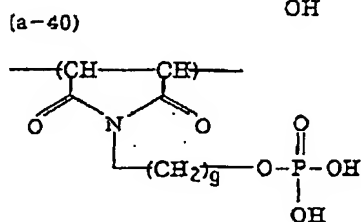
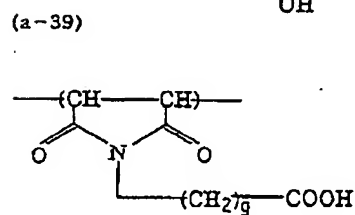
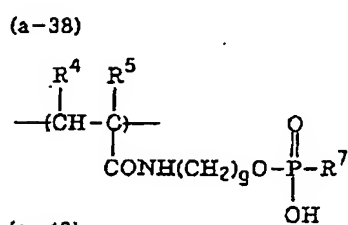
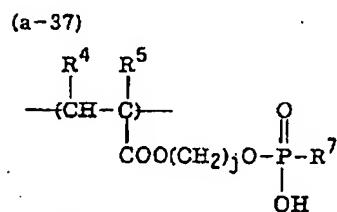
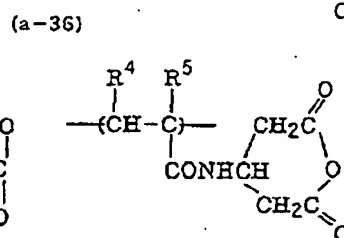
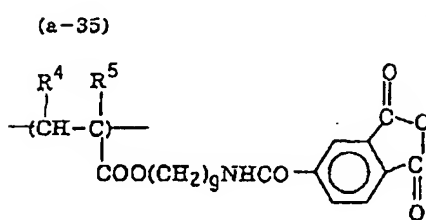
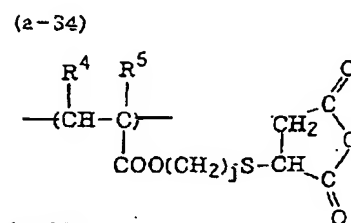
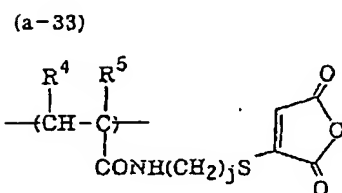
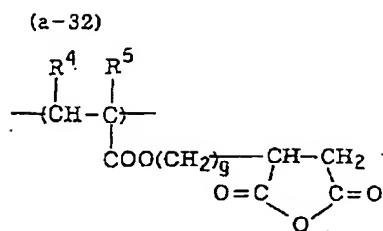
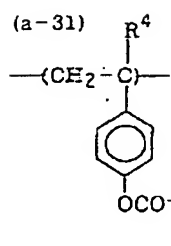


(a-30)



【0097】

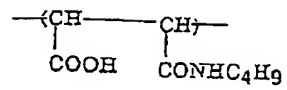
【化7】



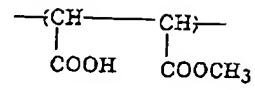
【0098】

【化8】

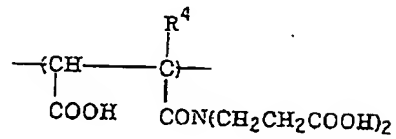
(a-41)



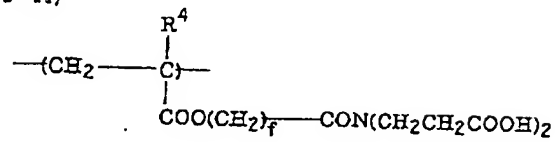
(a-42)



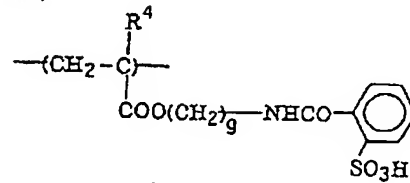
(a-43)



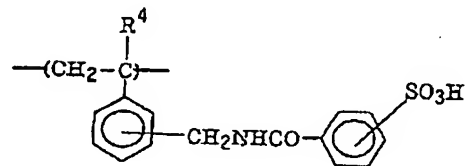
(a-44)



(a-45)

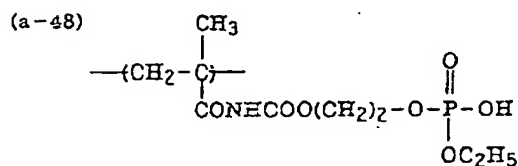
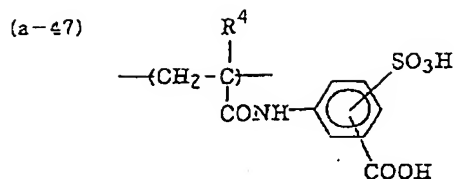


(a-46)

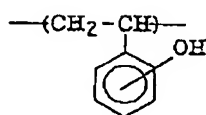


【0099】

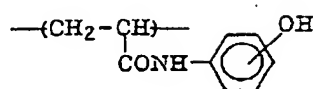
【化9】



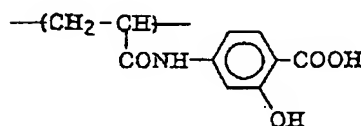
(a-49)



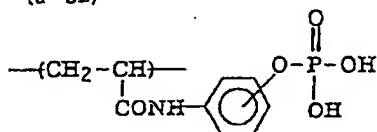
(a-50)



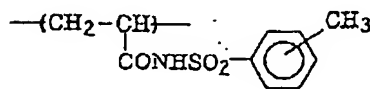
(a-51)



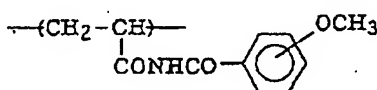
(a-52)



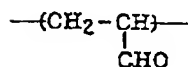
(a-53)



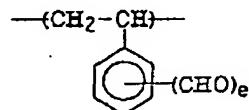
(a-54)



(a-55)



(a-56)



【0100】次に、重合体成分(b)について説明する。重合体成分(b)は、化学反応により少なくとも1個の親水性基を生成する官能基を少なくとも1種含有する重合体成分である。化学反応により1つの官能基から生成する上記親水性基は1個でも2個以上でもよい。

【0101】まず、化学反応により少なくとも1つのカルボキシル基を生成する官能基について説明する。本発

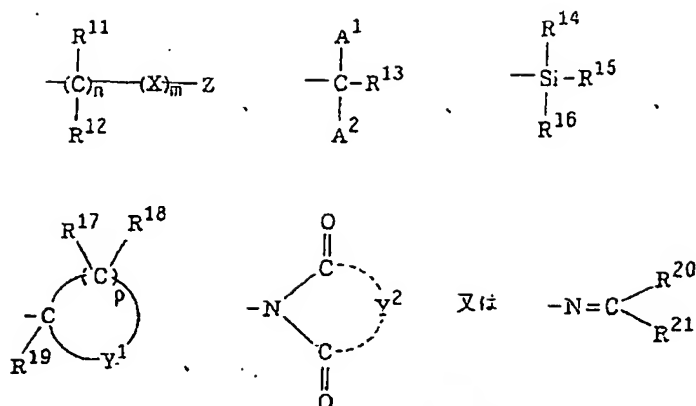
明の1つの好ましい態様によれば、カルボキシル基生成官能基としては、例えば、下記一般式(1)で示される官能基が挙げられる。

一般式(1) ---COO---L^1

一般式(1)において、 L^1 は下記の基を表わす。

【0102】

【化10】



【0103】ここで、 R^{11} 及び R^{12} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表わし、 X は芳香族基を表わし、 Z は水素原子、ハロゲン原子、トリハロメチル基、アルキル基、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $-SO_2Z^1$ 基(Z^1 は炭化水素基を示す)、 $-COOZ^2$ 基(Z^2 は炭化水素基を示す)、 $-OZ^3$ 基(Z^3 は炭化水素基を示す)又は $-COZ^4$ 基(Z^4 は炭化水素基を示す)を表わし、 n 、 m はそれぞれ0、1又は2を表わす。但し、 n 及び m が共に0の場合、 Z は水素原子を表わさない。

【0104】 A^1 及び A^2 は同じでも異なってもよく、Hammettの置換基定数 σ 値が正の値を示す電子吸引性基を表わす。 R^{13} は水素原子又は炭化水素基を表わす。 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} 並びに R^{20} 及び R^{21} は、互いに同じでも異なってもよく、各々炭化水素基又は $-OZ^5$ 基(Z^5 は炭化水素基を示す)を表わす。 Y^1 は酸素原子又はイオウ原子を表わし、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は同じでも異なってもよく、各々水素原子、炭化水素基又は $-OZ^7$ 基(Z^7 は炭化水素基を示す)を表わし、 p は3又は4の整数を表わす。 Y^2 は環状イミド基を形成する有機残基を表わす。

【0105】以下更に詳しく説明する。 R^{11} 、 R^{12} は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子又は置換されてもよい炭素数1~12の直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基等)を表わし、 X は好ましくは置換されてもよい、フェニル基又はナフチル基(例えばフェニル基、メチルフェニル基、クロロフェニル基、ジメチルフェニル基、クロロメチルフェニル基、ナフチル基等)を表わし、 Z は好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子等)、トリハロメチル基(例えばトリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等)、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、クロロメチル基、ジクロロ

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、テトラフルオロエチル基、オクチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等)、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $-SO_2Z^1$ 基(Z^1 は脂肪族基(例えば炭素数1~12の置換されてもよいアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロエチル基、ベンチル基、オクチル基等、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基、具体的にはベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェネチル基、メチルフェネチル基等)又は芳香族基(例えば置換基を含有してもよいフェニル基又はナフチル基、具体的にはフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基等)を表わす)、 $-COOZ^2$ 基(Z^2 は上記 Z^1 と同義である)、 $-OZ^3$ 基(Z^3 は上記 Z^1 と同義である)又は $-COZ^4$ 基(Z^4 は上記 Z^1 と同義である)を表わす。 n 、 m は各々0、1又は2を表わす。但し、 n 及び m が共に0の場合、 Z は水素原子を表わさない。

【0106】 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{20} 、 R^{21} は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは、炭素数1~18の置換されてもよい脂肪族基(脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又は脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原子、 $-CN$ 基、 $-OZ^6$ 基(Z^6 はアルキル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基を示す)等が挙げられる)、炭素数6~18の置換されてもよい芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、ナフチル基等)又は $-OZ^5$ 基(Z^5 は置換されてもよい炭素数1~12のアルキル基、置換されてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換されてもよい炭素数7~12のアラルキル基、炭素数5~18の置換されてもよい脂環式基、炭素数6~18の置換されてもよいアリール基を示す)を表わす。

【0107】 A^1 、 A^2 は互いに同じでも異なってもよく、各々少なくとも一方が電子吸引基であり、 A^1 、

A^2 のHammettの σ_p 値の和が0.45以上であればよい。ここで言う電子吸引基の例としては、例えばアシル基、アロイル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アロイルスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルバモイル基等が挙げられる。

【0108】Hammettの σ_p 値は、通常置換基の電子吸引・供与の度合いを見積もる指標として用いられており、+側に大きいほど強い電子吸引基として扱われる。各置換基に対する具体的な数値については、稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性」丸善(1984年刊)等に記載されている。また、この系におけるHammettの σ_p 値は加成性が成り立つと考えられ、 A^1 、 A^2 の両方が電子吸引基である必要はない。従って、一方、例えば A^1 が電子吸引基である場合、他方の A^2 の置換基は、 A^1 、 A^2 の σ_p 値の和が0.45以上になるものであればいずれでもよく、特に制限されるところはない。

【0109】 R^{13} は好ましくは炭素数1~8の置換されていてもよい炭化水素基を表わし、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、アリル基、ベンジル基、フェネチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。 Y^1 は酸素原子又はイオウ原子を表わす。

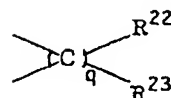
【0110】 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、置換されてもよい炭素数1~18の直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、クロロエチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等)、置換されてもよい脂環式基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、置換されてもよい炭素数7~12のアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基等)、置換されてもよい芳香族基(例えばフェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ジクロロフェニル基等)又は $-OZ^7$ 基(Z^7 は炭化水素基を表わし、具体的には上記 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} の炭化水素基と同一の置換基類を示す)を表わす。 p は3又は4の整数を表わす。

【0111】 Y^2 は、環状イミド基を形成する有機残基を表わす。好ましくは、一般式(A)又は一般式(B)で示される有機残基を表わす。

【0112】

【化11】

一般式(A)

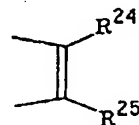


【0113】式(A)中、 R^{22} 及び R^{23} は各々同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、炭素数1~18の置換されてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、3-クロロプロピル基、2-(メタンスルホニル)エチル基、2-(エトキシオキシ)エチル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基等)、炭素数3~18の置換されてもよいアルケニル基(例えばアリル基、3-メチル-2-プロペニル基、2-ヘキセニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、1,2-オクタデセニル基等)、 $-SZ^8$ 基(Z^8 は前記 R^{22} 又は R^{23} のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基と同一の内容を表わす置換基、又は置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等)を表わす)又は $-NHZ^9$ 基(Z^9 は前記 Z^8 と同一の内容を表わす)を表わす。また、 R^{22} と R^{23} で環を形成する残基を表わしてもよい(例えば5又は6員環の単環(例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環)又は5又は6員環のビシクロ環(例えばビシクロヘプタン環、ビシクロヘプタン環、ビシクロオクタン環、ビシクロオクテン環等)、更にはこれらの環は置換されていてもよく、置換基としては R^{22} 、 R^{23} で前記した内容と同一のものを含む)。qは2又は3の整数を表わす。

【0114】

【化12】

一般式(B)



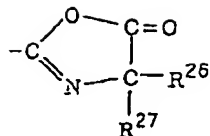
【0115】式(B)中、 R^{24} 、 R^{25} は同一でも異なってもよく、前記 R^{22} 、 R^{23} と同一の内容を表わす。更には、 R^{24} と R^{25} は連続して芳香族環を形成する有機残基を表わしてもよい(例えばベンゼン環、ナフタレン環等)。

【0116】更に、本発明の好ましい他の1つの態様として、下記一般式(II)で示されるオキサゾロン環を挙げることができる。

【0117】

【化13】

一般式(II)



【0118】一般式(II)において、 R^{26} 、 R^{27} は互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子若しくは炭化水素基を表わすか、又は R^{26} と R^{27} とが一緒に環を形成する。好ましくは、 R^{26} 、 R^{27} は互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等)、置換されていてもよい炭素数7～12のアラルキル基(例えばベンジル基、4-クロロベンジル基、4-アセトアミドベンジル基、フェネチル基、4-メトキ

シベンジル基等)、置換されていてもよい炭素数2～12のアルケニル基(例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等)、置換されていてもよい5～7員環の脂環式基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、クロロシクロヘキシル基等)、置換されていてもよい芳香族基(例えばフェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、メチルフェニル基、ジクロロフェニル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等)を表わすか、又は R^{26} と R^{27} とが一緒に環(例えばテトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等)を形成してもよい。

【0119】また、化学反応により少なくとも1つのスルホ基を生成する官能基としては、例えば下記一般式(III)又は(IV)で表される官能基が挙げられる。

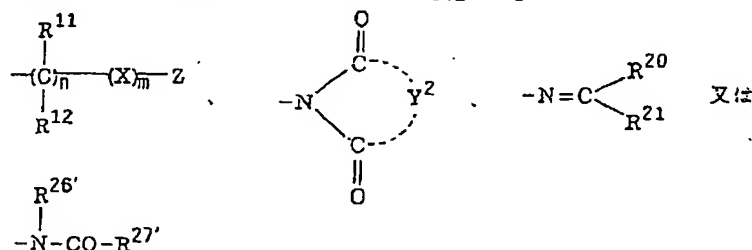
一般式(III) $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{L}^2$

一般式(IV) $-\text{SO}_2-\text{S}-\text{L}^2$

式(III)又は(IV)中、 L^2 は、下記の基を表わす。

【0120】

【化14】



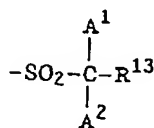
【0121】ここで、 R^{11} 、 R^{12} 、 X 、 Z 、 n 、 m 、 Y^2 、 R^{20} 及び R^{21} はそれぞれ前記と同一の内容を表わす。 $\text{R}^{26'}$ 、 $\text{R}^{27'}$ はそれぞれ水素原子又は炭化水素基(R^{26} の炭化水素基と同一内容)を表わす。

【0122】更に、化学反応により少なくとも1つのスルフィン酸基を生成する官能基としては、例えば下記一般式(V)で表される官能基が挙げられる。

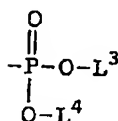
【0123】

【化15】

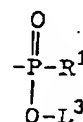
一般式(V)



一般式(VIa)



一般式(VIb)

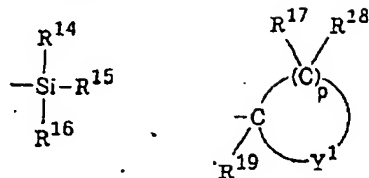


【0127】式(VIa)又は(VIb)中、 L^3 、 L^4 は同じでも異なってもよく、それぞれ前記 L^1 と同一の内容を表わす。 R^1 は前記と同一の内容を表わす。

【0128】更に、化学反応により $-\text{OH}$ 基を生成する官能基としては、例えば下記一般式(VII)で表される官能基が挙げられる。

一般式(VII) $-O-L^5$

式(VII)中、 L^5 は、下記の基を表わす。



【0129】

【化17】

$-COR^{28}$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

【0130】ここで、 R^{28} は炭化水素基を表わし、具体的には R^{11} と同一の内容を表わす。 $R^{14} \sim R^{19}$ 、 Y^1 及び p はそれぞれ前記と同一の内容を表わす。

【0131】更に、化学反応により $-OH$ 基を生成する官能基の他の好ましい態様によれば、ヒドロキシ基生成官能基は、互いに立体的に近い位置にある少なくとも2つのヒドロキシ基を1つの保護基で同時に保護した

形で有する官能基である。互いに立体的に近い位置にある少なくとも2つのヒドロキシ基を1つの保護した形で有する官能基の例としては例えば下記一般式(VIII)、(IX)及び(X)で表される官能基を挙げることができる。

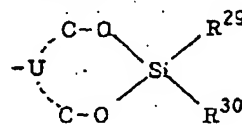
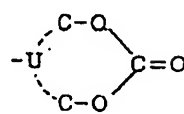
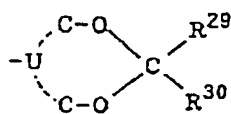
【0132】

【化18】

一般式(VIII)

一般式(IX)

一般式(X)



【0133】式(VIII)～(X)中、 R^{29} 及び R^{30} は、互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、炭化水素基又は $-OZ^{10}$ 基(Z^{10} は炭化水素基を示す)を表わし、 U はヘテロ原子を介してもよい炭素-炭素結合を表わす(但し、酸素原子間の原子数は5個以内である)。

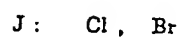
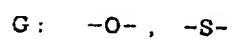
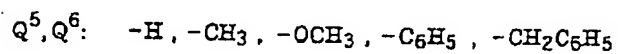
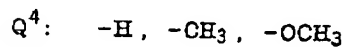
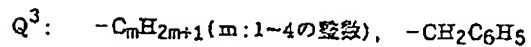
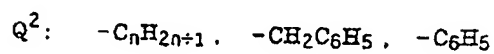
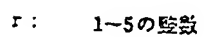
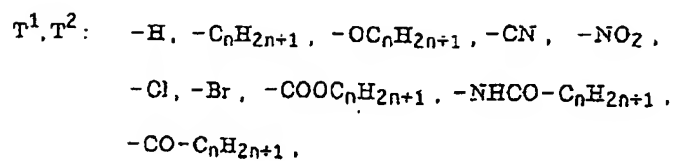
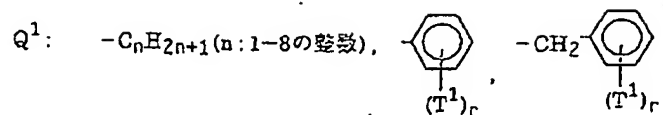
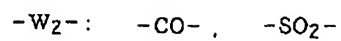
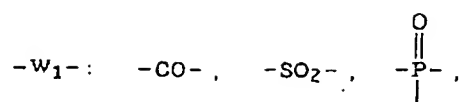
【0134】上記官能基について更に詳しく説明すると、 R^{29} 、 R^{30} は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、炭素数1～12の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-メトキシエチル基、オクチル基等)、炭素数7～9の置換されてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基等)、炭素数5～7の脂環式基(例えば、シクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等)又は置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、メチルフェニル基、シアノフェニル基等)又は $-OZ^{10}$ 基(Z^{10} は R^{29} 、 R^{30} における炭化水素基と同義である)を表わす。 U は、ヘテロ原子を介してもよい炭素-炭素結合を表わし、且つ酸素原子間の原子数は5個以内である。

【0135】以下に前記した一般式(I)～(X)で表される各官能基の具体例(b-1)～(b-67)を例示する。但し、本発明の内容は、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において、各記号は下記に示す通りである。

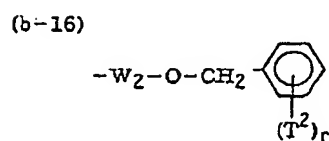
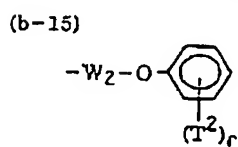
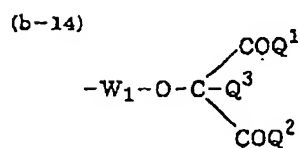
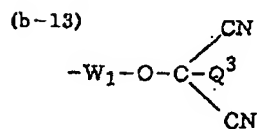
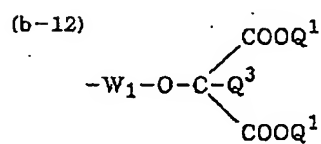
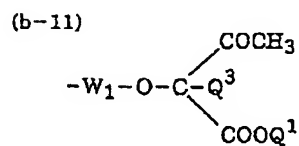
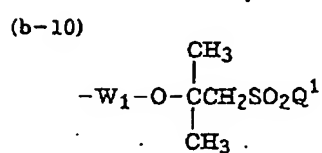
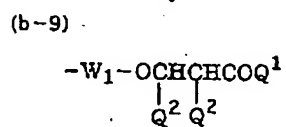
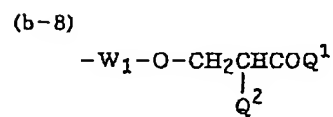
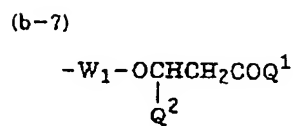
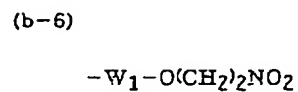
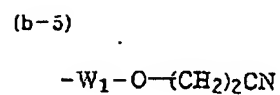
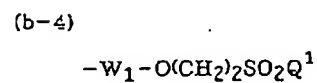
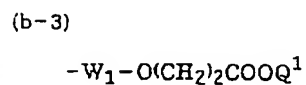
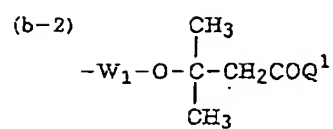
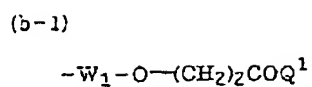
【0136】

【化19】



【0137】

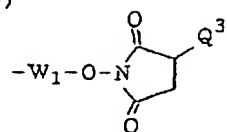
【化20】



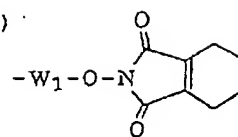
【0138】

【化21】

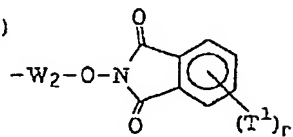
(b-17)



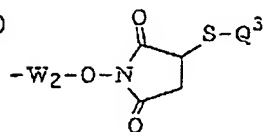
(b-18)



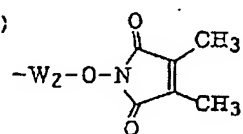
(b-19)



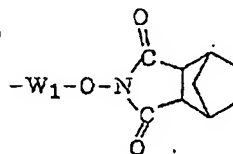
(b-20)



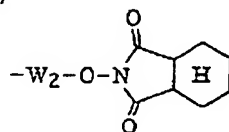
(b-21)



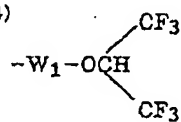
(b-22)



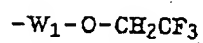
(b-23)



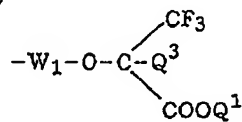
(b-24)



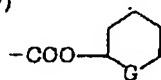
(b-25)



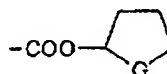
(b-26)



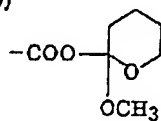
(b-27)



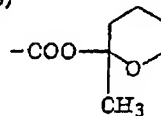
(b-28)



(b-29)

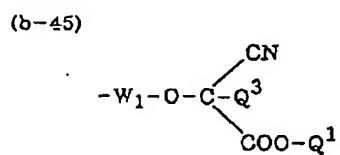
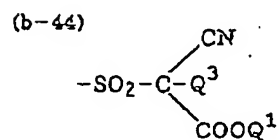
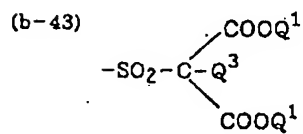
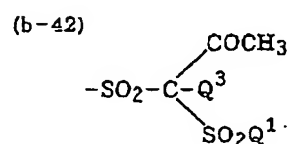
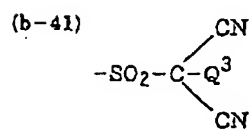
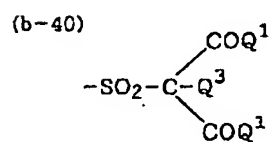
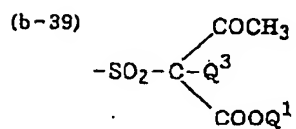
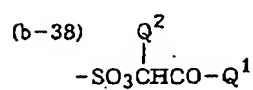
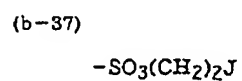
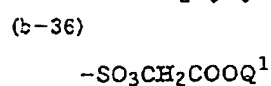
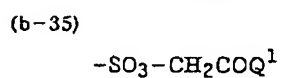
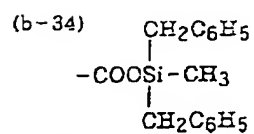
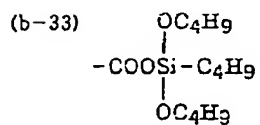
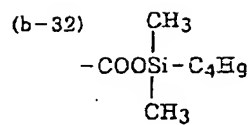
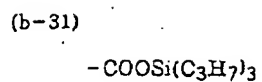


(b-29)



【0139】

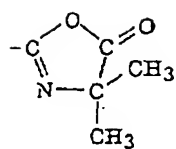
【化22】



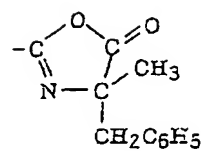
【0140】

【化23】

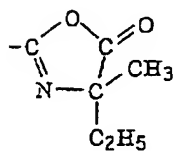
(b-46)



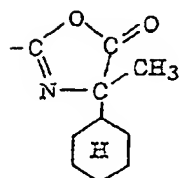
(b-47)



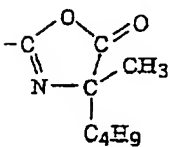
(b-48)



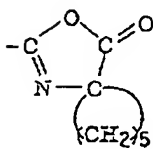
(b-49)



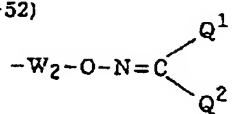
(b-50)



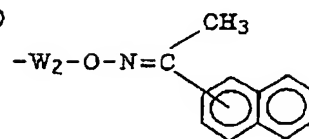
(b-51)



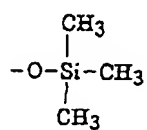
(b-52)



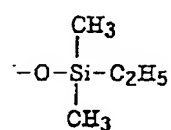
(b-53)



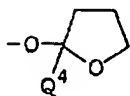
(b-54)



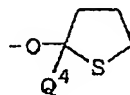
(b-55)



(b-56)



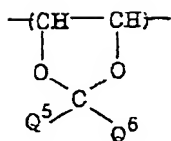
(b-57)



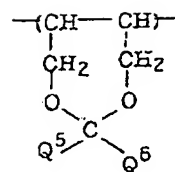
【0141】

【化24】

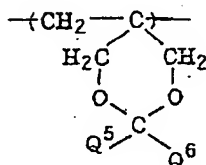
(b-58)



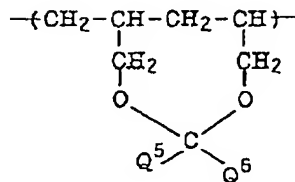
(b-59)



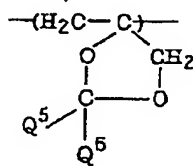
(b-60)



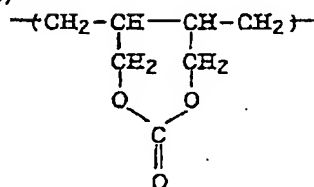
(b-61)



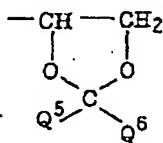
(b-62)



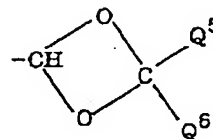
(b-63)



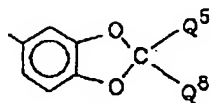
(b-64)



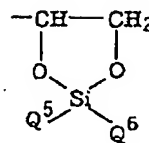
(b-65)



(b-66)



(b-67)



【0142】本発明において用いることのできる、化学反応により $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{R}^1$ 基及び $-\text{OH}$ 基のうちの少なくとも1つの親水性基を生成する官能基を含有する重合体成分(b)は、特に限定されるものではない。好ましくは前記した重合体成分(a)の親水性基が保護された重合体成分を例として挙げることができる。

【0143】本発明に用いることのできる前記した様な $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{R}^1$ 基及び/又は $-\text{OH}$ 基を化学反応で発現する官能基は、これらの親水性基を保護した官能基であり、これら保護基の該親水性基への化学結合による導入の方法は、従来公知の方法によって、容易に行うことができる。例えば、J. F. W. McOmie「Protective groups in Organic Chemistry」(Plenum Press, 1973年刊)、T. W. Greene「Protective groups in Orga-

nic Synthesis」(Wiley-Interscience 1981年刊)、日本化学会編「新実験化学講座、第14巻、有機化合物の合成と反応」(丸善(株)1978年刊)、岩倉義男・栗田恵輔著「反応性高分子」(講談社)等に記載された各単位反応が用いられる。

【0144】これらの官能基を樹脂(A)中に導入する方法としては、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{OH}$ 基等から選ばれた少なくとも1種の親水性基を含有する重合体を、反応によって各々の親水性基を保護した官能基に変換する、いわゆる高分子反応による方法、又は前記した一般式(I)~(X)で示される官能基を1種又はそれ以上含有する1種又はそれ以上の単量体を合成した後、これと共重合し得る他の任意の単量体との重合反応により重合体とする方法により得られる。

【0145】重合体中に、本発明に必要な官能基を任意

に調整し得る、あるいは、不純物（高分子反応の場合、用いる触媒あるいは副生物等）を混入しない等の理由から、後者の方法（予め所望の単量体を得、その後重合反応を行なう方法）により製造することが好ましい。例えばカルボキシル基を生成する官能基を導入する場合、具体的には重合性二重結合を含むカルボン酸類又はその酸ハライド類を、例えば前記した公知文献等に記載された方法に従って、そのカルボキシル基を一般式（I）で示される官能基に変換した後、重合反応を行ない製造する方法で行なうことができる。

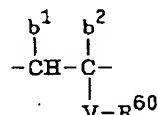
【0146】また、化学反応によりカルボキシル基を生成する官能基として前記一般式（II）で示されるオキサゾロン環を含有する樹脂は、該オキサゾロン環を含有する1種又はそれ以上の単量体の、又は該単量体及びこれと共重合し得る他の単量体の重合反応により重合体とする方法により得ることができる。このオキサゾロン環を含有する単量体は、重合性不飽和結合を含有するN-アシロイル- α -アミノ酸類の脱水閉環反応により製造することができる。具体的には、岩倉義男・栗田恵輔著「反応性高分子」第3章（講談社刊）の総説引例の文献記載の方法によって製造することができる。

【0147】樹脂（A）は、上記特定の重合体成分（a）及び／又は重合体成分（b）とともに、所望の熱可塑性を保持するために、他の重合体成分を含有することが好ましい。他の重合体成分としては、その重合体成分からなるホモ重合体のガラス転移点が130℃以下であるものが好ましい。具体的には、例えば下記一般式（U）で示される繰返し単位の成分が挙げられる。

【0148】

【化25】

一般式（U）



【0149】式（U）において、Vは-COO-、-OCO-、-O-、-CO-、-C₆H₄-、-(CH₂)_nCOO-又は-(CH₂)_nOCO-を表わす。但し、nは1～4の整数を表わす。R⁶⁰は炭素数1～22の炭化水素基を表わす。b¹及びb²は同じでも異なってもよく、各々水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、トリフロロメチル基、炭素数1～7の炭化水素基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等）又は-COOZ¹¹基（Z¹¹は炭化水素基を表わし、具体的には上記炭素数1～7の炭化水素基の具体的内容と同じものが挙げられる）を表わす。

【0150】R⁶⁰は好ましくは、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル

基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基等）、炭素数2～18の置換されてもよいアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、メチルベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよいシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）又は炭素数6～12の置換されてもよいアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フロロフェニル基、メチルクロロフェニル基、ジフロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルカルボニルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、メタンスルホニルフェニル基、シアノフェニル基等）等が挙げられる。式（U）で示される重合体成分は1種又は2種以上用いられるが、その含有量は樹脂（A）中30～97重量%であることが好ましい。

【0151】樹脂（A）は、上記特定の重合体成分及び一般式（U）で示される重合体成分とともに、これらと共重合可能な他の重合体成分を更に含有していてもよい。このような他の重合体成分としては、例えば一般式（U）で説明した以外の置換基を含有するメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類に加え、 α -オレフィン類、カルボン酸ビニル又はアリル酸エステル類（例えばカルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸等）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル類、イタコン酸エステル類（例えばジメチルエステル、ジエチルエステル等）、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類（例えばスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、N、N-ジメチルアミノメチルスチレン、メトキシカルボニルスチレン、メタンスルホニルオキシスチレン、ビニルナフタレン等）、ビニルスルホン含有化合物、ビニルケトン含有化合物、複素環ビニル類（例えばビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルチオフェン、ビニルイミダゾリン、ビニルピラゾール、ビニルジオキサジン等）、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含有する置換基を含む重合体成分等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら他の共重合成分は、樹脂（A）の転写性を疎外しない範囲内で任意に用

いることができるが、具体的には樹脂(A)中の30重量%を越えないことが好ましい。

【0152】また、転写層には樹脂(A)とともに、必要に応じて他の樹脂を1種以上併用してもよい。但し、転写層の溶出除去の性能を低下させないために、転写層形成の全樹脂100重量部中上記重合体成分(a)及び/又は(b)の存在割合が3重量部以上であることが好ましい。

【0153】併用され得る他の樹脂の例としては、例えば塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル酸エステル重合体及び共重合体、メタクリル酸エステル重合体及び共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、イタコン酸ジエステル重合体及び共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、水酸基変性シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基及びカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、複素環を含有する共重合体(複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等)、セルローズ系樹脂、脂肪酸変性セルローズ系樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0154】具体的には、例えば、日刊工業新聞社刊「プラスチック材料講座シリーズ」第1巻〜18巻(1981年)、近畿化学協会ビニル部会編「ポリ塩化ビニル」日刊工業新聞社刊(1988年)、大森英三「機能性アクリル樹脂」(株)テクノシステム刊(1985年)、滝山栄一郎「ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業社刊(1988年)、湯木和男編「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(1989年)、高分子学会編「高分子データハンドブック〈応用編〉」第1章焙風館(1986年)、原崎勇次編「最新・バインダー技術便覧」第2章(株)総合技術センター(1985年)、奥田平編「高分子加工 別冊・8第20巻増刊号「粘着」」高分子刊行会(1976年刊)、福沢敬司「粘着技術」高分子刊行会(1987年刊)、西口守「接着便覧第14版」(株)高分子刊行会(1985年)、日本接着協会編「接着ハンドブック第2版」日刊工業新聞社(1980年)等に記載の各種樹脂類が挙げられる。

【0155】更に転写層には、接着性、成膜性、膜強度等種々の物理的特性を向上させるために、他の添加剤を用いてもよい。例えば、接着性調整のためにロジン、石油樹脂、シリコンオイル等、感光体へのぬれ性の改良や溶融粘度を低下させる可塑剤及び軟化剤としてポリブテン、DOP、DBP、低分子スチレン樹脂、低分子ポ

リエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等、また酸化防止剤として高分子ヒンダード多価フェノール、トリアジン誘導体等を加えることができる。詳しくは「ホットメルト接着の実践」(深田寛著、高分子刊行会、1983年発行)29〜107頁に記載がある。

【0156】転写層の膜厚は全体として好ましくは0.1〜10 μ m、より好ましくは0.5〜5 μ mの範囲である。膜厚が0.1 μ m以上であれば転写が充分良好に行われ、また厚すぎても本発明の効果には特に悪影響を与えないが、樹脂の消費量の節約の観点から、10 μ m以下が好ましい。また、転写層における第1転写層(T_1)と第2転写層(T_2)との膜厚比は10〜80/90〜20、好ましくは20〜70/80〜30である。この範囲内において本発明の良好な転写性向上効果が得られる。

【0157】本発明では、電着塗布法により、即ち以上述べたような熱可塑性樹脂を、特定のガラス転移点又は軟化点を有する樹脂(AH)及び樹脂(AL)を同一粒子内に含有する樹脂粒子(AW)又は樹脂(A_2)を主として含有する樹脂粒子(A_2L)の状態で、前記(i)〜(iii)の態様に応じて感光体又は一次レセプター上に電着又は静電的に付着(単に電着ということもある)させ、例えば加熱等により均一な薄膜を形成して第1転写層(T_1)又は第2転写層(T_2)とする。従って、樹脂粒子(AW)又は樹脂粒子(A_2L)は、正電荷あるいは負電荷のいずれかの荷電を有していることが必要であり、その検電性は組み合わせる電子写真感光体又は一次レセプターの帯電性によって任意に決定される。

【0158】各樹脂粒子は、前記した物性を満たす範囲のものであって、その平均粒径は、通常0.01 μ m〜1.0 μ mの範囲であり、好ましくは0.05 μ m〜0.8 μ m、より好ましくは0.1 μ m〜0.5 μ mの範囲である。粒子は非水系に分散された樹脂粒子(湿式)あるいは常温で固体であり加熱により液体となる電気絶縁性有機物中に分散された樹脂粒子(疑似湿式)のいずれの状態でもよく、これにより転写層の膜厚を均一に且つ薄く調整することができる。

【0159】樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法又は重合造粒方法によって製造することができる。これらの製造方法は湿式電着あるいは疑似湿式電着のいずれの粒子にも用いることができる。

【0160】例えば、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えば、ボールミル、ペイントシェーカー、ケディミル、ダイノミル等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー(又は被覆ポリマー)を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料又は静電写真用現像剤の製造方法を利用することができ、例えば植木憲二監訳「塗料の流動と顔料

分散」共立出版(1971年)、ソロモン「塗料の科学」、「Paint and Surface Coating Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科学」(1977年)等の成書に記載されている。

【0161】また、重合造粒法としてシード重合法を用いて容易に製造することができる。具体的には、前記した「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、K. E. J. Barrett「Dispersion Polymerization in Organic Media」John Wiley (1975年)等の成書に記載されている。

【0162】前述のガラス転移点の異なる少なくとも2種の樹脂を同一粒子内に含有する樹脂粒子(AW)を得る場合には、例えばシード重合法を用いて容易に製造することができる。具体的には上記した従来公知の非水系分散重合方法でまず樹脂(AH)又は樹脂(AL)からなる微粒子を合成し、次にこの微粒子をシードとして更に上記と同様にしてシード粒子とガラス転移点の異なる樹脂(AL)又は樹脂(AH)に相当する単量体類をフィードして重合させる方法により製造することができる。

【0163】非水溶媒系分散樹脂粒子の製造に用いられる非水溶媒としては、沸点200℃以下の有機溶媒であればいずれでもよく、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。かかる有機溶媒の具体例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フッ化アルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のカルボン酸エステル類、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、トリデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の炭素数6～14の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、メチルクロロホルム、ジクロロプロパン、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。ただし、以上述べた化合物例に限定されるものではない。これらの非水溶媒系で分散樹脂粒子を分散重合法で合成することにより、樹脂粒子の平均粒子径は容易に1μm以下となり、しかも粒子径の分布が非常に狭く且つ単分散の粒子とすることができる。

【0164】これらの非水系分散樹脂粒子は、湿式静電写真現像方法又は電界の印圧場で電気泳動させて電着される方法を行なうことから、電着時に用いられる分散媒としては、電気抵抗 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、且つ誘電率3.5以下の非水溶媒系に調節されることが好ましい。これ

により、転写層の膜厚を均一な厚みで且つ薄膜で容易に調整することができる。具体的には、直鎖状もしくは分枝状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素又は芳香族炭化水素、及びこれらのハロゲン置換体を用いることができる。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L(アイソパー；エクソン社の商品名)、シェルゾール70、シェルゾール71(シェルゾール；シェルオイル社の商品名)、アムスコOMS、アムスコ460溶剤(アムスコ；アメリカン・ミネラル・スピリッツ社の商品名)等を単独あるいは混合して用いることができる。従って、重合造粒時に用いる溶媒として、初めから上記絶縁性有機溶媒を用いることが好ましいが、これら溶媒以外の溶媒で造粒した後、分散媒の置換をして調節することもできる。

【0165】また、非水系ラテックスの他の合成方法としては、上記した電気抵抗 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且つ誘電率3.5以下の非水溶媒に可溶性となる重合体成分と、この溶媒に不溶性となる重合体成分とで構成されるブロック共重合体を、該溶媒に湿式分散することで微小樹脂粒子として供することもできる。即ち、可溶性の重合体成分と不溶性の重合体成分とからなるブロック共重合体を、予め該ブロック共重合体を溶解する有機溶媒中で、前記したブロックポリマーの合成法を用いて重合体とした後、電着用非水溶媒に分散させる方法である。

【0166】分散媒中の分散粒子を電気泳動で電着させるためには、樹脂粒子は正荷電又は負荷電の検電性粒子である。樹脂粒子に検電性を付与することは湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成できる。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139～148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497～505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No.2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料及び他の添加剤を用いることで行なわれる。例えば、英国特許893,429号、同934,038号、米国特許1,122,397号、同3,900,412号、同4,606,989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0167】電着に供せられる非水系ラテックスの構成としては、通常少なくとも電気絶縁性分散媒1リットル中に、熱可塑性樹脂を主として含有する粒子が0.1～30g、分散安定剤樹脂は0.01～50g、必要に応じて加える荷電制御剤は、0.0001～10gの範囲である。

【0168】更に、粒子の分散安定性、荷電安定性の保持等のために、他の添加剤を添加してもよく、例えば、

ロジン、石油樹脂、高級アルコール類、ポリエーテル類、シリコンオイル類、パラフィンワックス類、トリアジン誘導体等が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。これらの添加剤の総量は、電着用ラテックスの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、電気抵抗が $10^8 \Omega \text{cm}$ より低くなると熱可塑性樹脂粒子の付着量が十分に得られ難くなるので、各添加剤の添加量はこの限度内でコントロールされることが好ましい。

【0169】このようにして微粒子化し荷電を付与して電気絶縁性液体中に分散した熱可塑性樹脂粒子は電子写真湿式現像剤と同様の挙動を示す。よって例えば前掲の「電子写真技術の基礎と応用」275～285頁に示される現像デバイス、例えばスリット現像電極装置を用いて被電着体（即ちトナー画像形成後の感光体、第1転写層（ T_1 ）を設けた感光体、一次レセプター又は第2転写層（ T_2 ）を設けた一次レセプター）表面に電気泳動させることができる。即ち、熱可塑性樹脂（A）を主として含有する粒子が、被電着体と対向して設置された対向電極の間に供給され、外部電源より印加された電位勾配に従って電気泳動して被電着体に付着又は電着されて成膜される。

【0170】一般的には粒子の荷電が正極性の場合には被電着体と現像デバイスの現像電極との間に、被電着体側が負電位になるように外部電源から電圧を印加し、粒子を静電的に被電着体表面へ電着させる。また被電着体が感光体の場合には通常の電子写真プロセスにおける湿式トナー現像によって電着させることもできる。即ち前提の「電子写真技術の基礎と応用」46～79頁に示されるように、感光体を均一帯電させた後露光を行わず、又は不要領域のみに露光を行ういわゆる焼き落としをし、次いで通常の湿式トナー現像をする。

【0171】他方、加熱により液化する媒体中に分散した樹脂粒子を用いる場合に供される好ましい媒体は、常温で固体であり、加熱温度 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 70^\circ\text{C}$ で液体となる電気絶縁性の有機化合物であり、これに好適な化合物としては、凝固点 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ のパラフィン類、ロウ類、凝固点 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の低分子量のポリプロピレン、凝固点 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ の牛脂、凝固点 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ の硬化油等が挙げられ、これらを単独又は組み合わせて用いることができる。その他必要な特性は、上記湿式現像法に供される電着樹脂粒子分散物の場合と同様である。

【0172】更に、この疑似湿式法に供される樹脂粒子は、供される媒体の液化する温度では軟化しない高ガラス転移点又は高軟化点の樹脂成分が粒子の外殻を構成する、いわゆるコアシェル型粒子（コア部が低 T_g の樹脂、シェル部が高 T_g の樹脂）とすることで、分散された樹脂粒子が加熱で融着することなく、安定に分散された状態を維持することが可能となる。

【0173】被電着体上の熱可塑性樹脂粒子の付着量は外部バイアスの印加電圧、被電着体の帯電電位及び電着時間などにより任意に調節できる。電着後公知のゴムローラー、ギャップローラー、リバースローラーなどによるスクイズで現像液を拭き取る。またコロナクイズやエアースクイズなどの方法も公知である。更に冷風もしくは温風、あるいは赤外線ランプなどにより乾燥し、好ましくは熱可塑性樹脂粒子を皮膜化させて転写層とする。更には、被電着体の表面を予め加熱しておき、加熱下に電着する方法であってもよい。

【0174】本発明においては、上記のようにして感光体上にトナー画像を形成した後転写層を形成するか又は一次レセプター上に転写層を形成し、転写層を介してトナー画像を感光体表面から一次レセプターへ転写する。

【0175】一次レセプターは、感光体表面に形成されたトナー画像を転写層を介して加熱及び／又は圧力条件下での接触転写法により受け取り、更に被転写材（印刷用支持体）へと加熱及び／又は圧力条件下に剥離転写させるものである。従って、一次レセプターの表面の剥離性は、感光体表面のそれよりも低いこと及び被転写材に剥離転写する剥離性を保つことが重要である。即ち、一次レセプター表面の粘着力は感光体表面の粘着力より大きいこと、好ましくは $80 \text{ g} \cdot \text{f}$ 以上、より好ましくは $100 \text{ g} \cdot \text{f}$ 以上大きいことが望ましい。また、一次レセプター表面の粘着力は $300 \text{ g} \cdot \text{f}$ 以下であることが好ましく、特に $120 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{f}$ の範囲であることが好ましい。このように粘着力を調整することにより、感光体から一次レセプターへの転写、更には一次レセプターから被転写材への転写層ごとのトナー画像の一括転写が容易に達成できる。更に加えるなら、一次レセプター表面と被転写材表面の粘着力においても、少なくとも前者は後者より小さいことが望ましい。

【0176】この熱転写には公知の方法及び装置を用いることができる。例えば、トナー画像を有する感光体を一次レセプターと密着させ、加熱下にローラー間を通すことによりトナー画像は転写層を介して一次レセプター上に転写される。

【0177】熱転写時の転写層の表面温度は好ましくは $35 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ である。転写層を所望の温度に加熱するためには、非接触の加熱手段、例えば赤外線ラインヒーター又はフラッシュヒーター等を用いることが好ましい。ローラーのニップ圧力は好ましくは $0.2 \sim 20 \text{ kgf/cm}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ kgf/cm}^2$ である。ローラー加圧手段としてはローラー軸の両端にスプリングもしくは圧縮空気を用いるエアースリンダーを使うことができる。搬送スピードは好ましくは $0.1 \sim 300 \text{ mm/秒}$ 、より好ましくは $1 \sim 250 \text{ mm/秒}$ である。搬送スピードは電子写真プロセスと熱転写工程とで異なってもよい。

【0178】以上の条件を満たす一次レセプターであれ

ば、用いられる材料はいずれでもよい。本発明において、感光体から一次レセプターへのトナー画像の転写に用いられる方式としては、例えばドラム方式や、繰り返し使用可能な無端ベルト方式を挙げることができる。ドラム方式において、ドラム上に設けられるべき一次レセプターの材料としては上記条件を満たす材料であればいずれでもよいが、好ましくは弾性体層又は弾性体層と補強層支持体を含む積層構造体であり、且つ積層構造体の表面が上記物性を満足していればよい。これら積層体はドラムに直接設けるかあるいは交換できるように取り外し式にしておいてもよい。

【0179】弾性体としては、従来公知の天然樹脂類・合成樹脂類が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上併用して単一層又は複数層として用いることができる。例えば、A. D. Roberts「Natural Rubber Science and Technology」Oxford Science Publications(1988年刊)、W. Hofmann「Rubber Technology Handbook」、Hanser Publishers(1989年刊)、プラスチック材料講座、全18巻、日刊工業新聞社等に記載の種々の樹脂が用いられる。具体的には、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、環化ゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものでなく、転写層との剥離性、耐久性等を勘案して任意に選択することができる。弾性体層の厚さは0.01~10mmが好ましい。

【0180】上記弾性体層の補強層としては、布、ガラス繊維、樹脂含浸特殊紙、アルミニウム、ステンレスなどが用いられる。弾性体層と補強層の間にはスポンジ状ゴム層があってもよい。無端ベルト方式においても一次レセプターの部材は公知のものをを用いることができ、例えば、米国特許3,893,761号、同4,684,238号、同4,690,539号等に記載されたものが挙げられる。ベルト式一次レセプターのベルト担体の層中に、例えば特表平4-503265号等に記載の如く加熱媒体となる一層を設ける方法も用いられる。一次レセプター表面の粘着力は、前記剥離性感光体に関して述べた方法、例えば化合物(S)を適用する方法によって容易に調整することができる。一次レセプターの表面の平均粗さは0.01mm以下が好ましい。

【0181】次いで、本発明では、一次レセプター上のトナー画像を転写層ごと最終被転写材に熱転写する。

【0182】本発明に用いる被転写材は平版印刷に適した親水性表面を提供するものであればよく、従来オフセット印刷版に供される支持体をそのまま用いることができる。具体的には、プラスチックシート、耐刷性を施した紙、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、ク

ロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板等の親水性表面を有する基板が用いられる。その厚さは0.1~3mm、特に0.1~1mmが好ましい。

【0183】アルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ナトリウム、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、又は陽極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許2,714,066号に記載されている如く、砂目立てしたのちにケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、特公昭47-5125号に記載されているように、アルミニウム板を陽極酸化処理したのち、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したものの好適に使用される。

【0184】上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ほう酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。また、米国特許3,658,662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。西独特許公開1,621,478号に記載のポリビニルスルホン酸による処理も適当である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される他に、その上に転写されるトナー画像との密着性向上のために施されるものである。また、支持体とトナー画像を形成した転写層との間の接着性を調節するために、支持体表面に表面層を設けてもよい。プラスチックシート又は紙を支持体とする場合には、当然のことながら、トナー画像部以外が親水性でなければならないことから、親水性を有する表面層を設けたものが供される。具体的には、公知の直描型平版印刷用原版又はかかる原版の画像受理層と同様の層を有する被転写材を用いることができる。

【0185】一次レセプターから被転写材への熱転写においても、公知の方法及び装置を用いることができる。転写時の好ましい加熱温度の範囲、一次レセプターと被転写材間のニップ圧力の範囲及び搬送スピードの範囲は上記の感光体と一次レセプターの熱転写条件の範囲と同様である。また、一次レセプターへのトナー画像の転写と被転写材への転写層の転写とは同一条件でも異なる条件でもよい。

【0186】被転写材への熱転写挙動は、次のように推定される。即ち、例えば予熱手段によりある程度軟化した転写層が例えば加熱ローラーにより更に加熱されることにより粘着性が増し被転写材に密着する。次いで、例えば剥離用の冷却ローラー下を通過した後では温度が下がり、流動性や粘着性が低減して被膜のままトナーごと一次レセプター表面から剥離する。従って、このような状態が具現するように条件を設定すべきである。

【0187】冷却ローラーの材質は、例えばアルミニウ

ム、銅等の熱良伝導体金属にシリコンゴム被覆を施し、ローラー内部又は被転写材に接しない外周部に冷却手段を付与して放熱することが望ましい。冷却手段はクーリングファン、冷媒循環又は電子冷却素子などを用い、温度コントローラーと組み合わせて所定の温度範囲に保つことが好ましい。感光体から一次レセプターへのトナー画像の転写と、一次レセプターから被転写材へのトナー画像の転写層ごとの転写は、一画面内同時であってもよいし、あるいは一次レセプターに一画面全ての転写が終わった後、被転写材に転写してもよい。

【0188】本発明の印刷版の作成方法において、トナー画像及び転写層を転写する条件設定は、使用している感光体（感光層及び支持体）、転写層、一次レセプター表面の物性、更に被転写材の物性により最適化することは当然である。特に熱転写工程における温度条件は転写層のガラス転移点、軟化温度、流動性、粘着性、皮膜性、膜厚などの要因を加味して決定することが重要である。

【0189】本発明では、以上のようにして得られたトナー画像及び転写層を有する被転写材（印刷原版）を化学反応処理して、転写層を除去することでオフセット用印刷版を作成することができる。転写層を除去するためには、処理液による反応の他に化学的光学活線による脱保護反応を用いてもよく、また併用してもよい。

【0190】処理液は、所定のpHに調整された水溶性溶液を用いる。pHの調整は、公知のpH調整剤を用いることができる。適用されるpH域は酸性～中性～アルカリ性のいずれでもよいが、処理液の防錆性又は転写層の溶出除去性を勘案すると、pH8以上のアルカリ性領域で用いることが好ましい。アルカリ性処理液とする化合物としては、従来公知の無機化合物又は有機化合物のいずれでもよく、例えば、炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、有機アミン化合物等を単独又は混合して用いることができる。

【0191】更には、親水性反応を迅速化するために併用できる化合物として、パーソン（Pearson）の求核定数 n [R. G. Pearson & H. Sobel, J. Amer. Chem. Soc., 90, 319 (1968)] が5.5以上の値を有する置換基を含有し、且つ蒸留水100重量部中に1重量部以上溶解する求核性化合物が挙げられる。具体的な化合物としては、例えばヒドラジン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸塩（アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩等）、チオ硫酸塩等が挙げられ、また、分子内にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基、アミノ基から選ばれた少なくとも1つの極性基を含有するメルカプト化合物、ヒドラジド化合物、スルフィン酸化合物、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物等が挙げられる。

【0192】例えばメルカプト化合物として、2-メル

カプトエタノール、2-メルカプトエチルアミン、N-メチル-2-メルカプトエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メルカプトエチルアミン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトベンゼンカルボン酸、2-メルカプトエンスルホン酸、2-メルカプトエチルホスホン酸、メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2-メルカプト-1-アミノ酢酸、1-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、1, 2-ジメルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2, 3-ジヒドロキシロビルメルカプタン、2-メチル-2-メルカプト-1-アミノ酢酸等を、スルフィン酸化合物として、2-ヒドロキシエチルスルフィン酸、3-ヒドロキシプロパンスルフィン酸、4-ヒドロキシブタンスルフィン酸、カルボキシベンゼンスルフィン酸、ジカルボキシベンゼンスルフィン酸等を、ヒドラジド化合物として、2-ヒドラジノエタノールスルホン酸、4-ヒドラジノブタンスルホン酸、ヒドラジノベンゼンスルホン酸、ヒドラジノベンゼンスルホン酸、ヒドラジノ安息香酸、ヒドラジノベンゼンカルボン酸等を、第1級又は第2級アミン化合物として、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン、N, N-ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン、2-アミノプロピオン酸、アミノ安息香酸、アミノピリジン、アミノベンゼンカルボン酸、2-ヒドロキシエチルモルホリン、2-カルボキシエチルモルホリン、3-カルボキシピペラジン等を挙げることができる。

【0193】これら処理液中の求核性化合物の存在量は好ましくは0.05～10モル/リットル、より好ましくは0.1～5モル/リットルである。また、処理液のpHは8以上が好ましい。

【0194】処理液は、上記した求核性化合物及びpH調整剤以外に、他の化合物を含有してもよい。例えば、水に可溶性の有機溶媒を、水100重量部中に1～50重量部含有してもよい。このような水に可溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等）、エーテル類（ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸エチル、スル

ホラン、テトラメチル尿素等)等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0195】また、界面活性剤を水100重量部中に0.1~20重量部含有してもよい。界面活性剤としては、従来公知のアニオン性、カチオン性又はノニオン性の各界面活性剤が挙げられる。例えば、堀口博「新界面活性剤」(1975年刊)三共出版(株)、小田良平、寺村一広「界面活性剤の合成とその応用」(1980年刊)横書店等に記載される化合物を用いることができる。更に、処理液の保存時の防腐蚀性、防蝕性向上の為に、従来公知の防腐蚀性化合物、防蝕性化合物を併用してもよい。処理の条件としては、温度は15~60℃、浸漬時間は10秒~5分間が好ましい。更に処理時に、超音波下に行う又は機械的な撹動(ブラシ等でこする等)等の物理的操作を併用してもよい。

【0196】他方、化学的活性光線の照射により脱保護反応する場合に用いられる光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 γ 線、 α 線等いずれでもよいが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nm~波長500nmの範囲の光線である。一般には高圧又は超高圧の水銀ランプ等が用いられる。光照射処理は通常5cm~50cmの距離から10秒~10分間の照射で充分に行うことができる。この様にして光照射した後、上記の様な水溶性溶液中に浸漬することで容易に転写層が除去される。

【0197】以下に本発明の電子写真式製版印刷版の作成方法を添付図面をもって詳細に説明する。図2及び図3は、本発明の方法を実施するのに適した電子写真式製版印刷原版作成装置の概略図であり、一次レセプターとして図2はドラム方式を、図3は無端ベルト方式を用いたものである。

【0198】前述のように、表面が剥離性を有する電子写真感光体を用いる場合には、そのまま感光体上に電子写真プロセスによりトナー画像の形成を行う。また、感光体表面の剥離性が不十分な場合には、電子写真プロセスに入る前に化合物(S)を適用する装置を設けることにより、感光体表面に剥離性を付与することができる。即ち、前記した如き適用方法を具体化した化合物(S)適用装置10により、感光体11表面に化合物(S)を供給する。化合物(S)適用装置10は、固定又は可動式のいずれでもよい。また、化合物(S)を液体現像剤中に含有させて電子写真プロセスと同時に表面剥離性を付与してもよい。

【0199】前述の如く、本発明における現像は湿式現像剤を用いることが好ましく、これにより高解像力の画像が得られる。以下、湿式現像剤を用いた態様を説明する。

【0200】まず、感光体11をコロナ帯電装置18で、例えばプラスに一様帯電した後、露光装置(例えば半導体レーザー)19で画像情報に基づき画像露光する

と、露光部の電位が低減され、未露光部との間に電位コントラストが得られる。プラスの静電荷を有する樹脂粒子が電気絶縁性分散媒中に分散している液体現像剤を含む液体現像ユニット14Tを液体現像ユニットセット14から感光体表面に接近させギャップを1mmにして固定する。

【0201】感光体11は液体現像ユニットセットに具備されたプレバス手段によりプレバスされ、次いで図には示されていないバイアス電源及び電気結線により感光体11と現像電極の間に現像バイアス電圧を印加しながら液体現像剤を感光体表面に供給する。この時のバイアス電圧は現像電極側を正に、感光体側を負になるように接続し、印加電圧は未露光部の表面電位よりもやや低くする。印加電圧が低すぎると充分なトナー画像濃度が得られない。

【0202】その後液体現像ユニットセット14に内蔵してあるリンス手段により感光体表面に付着した現像液を洗い落とし、続いてスクイズ手段により感光体表面に付着したリンス液を除いてから、吸排気ユニット15下を通過させることにより乾燥させる。この間一次レセプター20は感光体11表面より離して置く。プレバス及びリンス液には通常の液体現像剤のキャリアーが好ましく用いられる。

【0203】次に、方法(i)及び方法(iii)の場合には、トナー画像を形成した感光体11上に第1転写層(T₁)が電着塗布法により形成される。

【0204】第1転写層(T₁)用の樹脂粒子の分散液を入れた電着ユニット14L₁を感光体に接近させ、電着ユニットの現像電極との距離が1mmとなるように固定する。このギャップ間に樹脂粒子分散液を供給し、外部から電圧を印加しながら回転させ、トナー画像を形成した感光体表面の全面に樹脂粒子が電着するようにする。方法(i)の場合には、更に続けて第2転写層(T₂)用の樹脂粒子の分散液を入れた電着ユニット14L₂を用いて上記と同様にして第2転写層(T₂)を設ける。この際、分散液の分散溶媒の排気は、電子写真感光体の電子写真プロセス用に設けた吸排気ユニット15を利用することができる。

【0205】感光体上に形成するための第1転写層(T₁)用及び第2転写層(T₂)用の電着ユニットは、それぞれ図2に示すように現像ユニットセット14内に併設されていてもよいし(14L₁、14L₂)、図2に点線で示すように転写層形成装置13として別に設置してもよい。また、方法(ii)及び方法(iii)の場合に、一次レセプター上に転写層を設ける場合においても、上記したと同様の電着塗布法に従い、図2に点線で示す転写層形成装置21により第2転写層(T₂)及び第1転写層(T₁)、又は第2転写層(T₂)を形成することができる。

【0206】次いで、感光体11上のトナー画像を一次レセプター20へ転写させる。必要に応じて感光体を熱

転写のための加熱手段16により所定の加熱をし、更に一次レセプター20も加熱手段16を用いて所定の加熱を行い、感光体表面上のトナー画像を転写層を介して一次レセプター20に圧接して熱転写する。

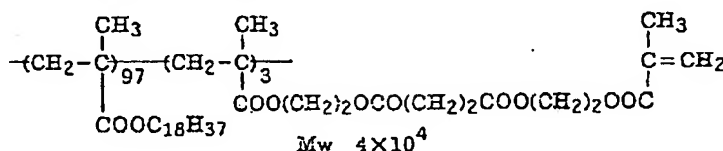
【0207】次いで、一次レセプター20の転写層上に完全に転写されたトナー画像を、更に転写層とともに被転写材30に圧接して熱転写を行う。必要に応じて一次レセプター20の加熱手段16により所定の加熱をし、且つ被転写材30を転写用バックアップローラー31により所定の加熱をし、一次レセプター20上のトナー画像を被転写材30に圧接した後、剥離用バックローラー32で冷却して被転写材30上に転写層ごとトナー画像を転写し、一連の工程を終了する。また、感光体11の表面に剥離性を付与する必要がある場合は、化合物(S)を適用装置10で適用した状態で装置を停止することにより、次の装置稼働時にすぐ電子写真プロセスからスタートすることができる。

【0208】

【実施例】以下に実施例を示し更に詳しく本発明の内容を説明するが、これによって本発明が限定を受けるものではない。

【0209】〔第1転写層用樹脂粒子(AW)の合成例〕

分散安定用樹脂(Q-1)



【0211】この樹脂粒子分散物(即ちシード粒子)及び分散安定用樹脂(Q-1)10gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度60℃に加温した。これに、ベンジルメタクリレート85g、アクリル酸15g、3-メルカプトプロピオン酸メチル2.0g、A.I.V.N. 0.8g及びアイソパーH 200gの混合物を2時間で滴下し、そのまま更に2時間反応した。次に、開始剤を0.8g加え、温度70℃にして2時間反応し、更に開始剤を0.6g加え3時間反応した。冷却後、200メッシュナイロン布を通し、得られた白色分散物の重合率は98%で平均粒径0.24μmの単分散性良好なラテックスであった。

【0212】比較用樹脂粒子の合成:(AR-2)

分散安定用樹脂(Q-1)16g及びアイソパーH 550gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度50℃に加温した。これに、ベンジルメタクリレート85g、アクリル酸15g、3-メルカプトプロピオン酸メチル 2.0g及び2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)(略称A.C.P.P.)1.2gの混合溶液を1時間で滴下した。そのまま1時間攪拌後、A.C.P.P. 0.8gを加え2時間反応した。更に、A.I.B.N. 0.5gを加え、温度を80℃に設定し、3時間反応した。冷却後、200メッシュのナ

樹脂粒子(AW)の合成例1:(AW-1)

下記構造の分散安定用樹脂(Q-1)18g及びアイソパーH 560gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度55℃に加温した。これに、メチルメタクリレート40g、メチルアクリレート48g、アクリル酸12g、3-メルカプトプロピオン酸メチル 1.3g及び2, 2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A.I.V.N.)0.8gの混合溶液を1時間で滴下した。そのまま1時間攪拌後、A.I.V.N. 0.8gを加え2時間反応した。更に、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(略称A.I.B.N.) 0.5gを加え、温度を80℃に設定し、3時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通し得られた白色分散物は重合率97%で平均粒径0.17μmの単分散性のラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した(以下同様)。上記白色分散物の一部を遠心分離機(回転数 1×10^4 r.p.m.、回転時間1時間)にかけ、沈降した樹脂粒子分を捕集、乾燥し、樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw)(G.P.C.によるポリスチレン換算値。以下同様)とガラス転移点(Tg)を測定した。Mwは 1×10^4 、Tgは25℃であった。これを樹脂粒子(AR-1)とする。

【0210】

【化26】

イロン布を通し得られた白色分散物は重合率97%で平均粒径0.17μmの単分散性のラテックスであった。上記白色分散物の一部を遠心分離機(回転数 1×10^4 r.p.m.、回転時間1時間)にかけ、沈降した樹脂粒子分を捕集、乾燥した。Mwは 9×10^3 、Tgは60℃であった。

【0213】次に、得られた樹脂粒子(AW-1)が、単独の粒子として形成されたか否かを走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて粒子の状態を観察することで調べた。PETフィルム上に樹脂粒子(AW-1)が分散した状態になる様に調製して作製したフィルムを、温度50℃及び80℃に5分間加熱処理した後、各サンプルをJSL-T330型Scanning Microscope(JEOL社製)を用いて、2万倍で観察した。温度50℃のサンプルは粒子状態が観察されたが、温度80℃では観察されなかった。即ち、粒子が加熱により融解していた。

【0214】同様にして、本発明の粒子を構成する二種の樹脂(共重合体)の各々からなる樹脂粒子(AR-1)、樹脂粒子(AR-2)及びこの二種の樹脂粒子を1/1重量比で混合した分散樹脂粒子について調べた。樹脂粒子(AR-1)から成るサンプルは、加熱しないサンプルは粒子状態であったが、温度50℃で粒子状態が

観察されず、樹脂粒子(AW-2)のサンプルは温度80℃で粒子が見えなくなった。更に、混合粒子からなるサンプルについて、加熱しないサンプルと温度50℃のサンプルを調べた所、未加熱サンプルと比べると、温度50℃のものは粒子が見えなくなっている所が確認された。

【0215】以上の様に、粒子の熱挙動を目視観察した結果、上記の様にして製造した本発明の樹脂粒子は、二種類の樹脂粒子の混合されたものでなく、一種の粒子中に二種の樹脂が含有されており、この場合には、高T_gの樹脂が外層に低T_gの樹脂が内層に各々分配したコア-シェル粒子であることが確認された。

【0216】樹脂粒子(AW)の合成例2~11:(AW-2)~(AW-11)

上記樹脂粒子(AW)の合成例1において、下記表-Aに記載の各単量体を用いた他は上記合成例1と同様に操作して本発明の粒子(AW-2)~(AW-11)を製造した。得られた各ラテックス粒子の重合率は95~99%であり、平均粒径は0.20~0.30 μ mの範囲で各々単分散性は良好であった。

【0217】

【表1】

表-A

樹脂粒子(AW) の合成例	樹脂粒子 (AW)	シード粒子用単量体		フィード用単量体	
2	AW-2	メチルメタクリレート	35g	メチルメタクリレート	48g
		メチルアクリレート	52g	メチルアクリレート	40g
		アクリル酸	13g	アクリル酸	12g
3	AW-3	メチルメタクリレート	36g	メチルメタクリレート	54g
		エチルアクリレート	50g	メチルアクリレート	35g
		アクリル酸	14g	アクリル酸	11g
4	AW-4	エチルメタクリレート	35g	ベンジルメタクリレート	51g
		メチルアクリレート	50g	エチルアクリレート	35g
		アクリル酸	15g	アクリル酸	14g
5	AW-5	エチルメタクリレート	85g	メチルアクリレート	85g
		2-ヒドロキシアクリレート	5g	アクリル酸	15g
		アクリル酸	10g		
6	AW-6	エチルメタクリレート	47g	エチルアクリレート	86g
		2-メトキシエチルアクリレート	40g		
		メタクリル酸	13g	アクリル酸	14g

【0218】

【表2】

表-A(つづき1)

樹脂粒子(AW)の合成例	樹脂粒子(AW)	シード粒子用単量体	フィード用単量体
7	AW-7	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\underset{\text{R}'}{\text{P}}}}-\text{R}'$ 35g メチルアクリレート 58g アクリル酸 7g	エチルアクリレート 80g 2-カルボキシエチルアクリレート 20g
8	AW-8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{COC}_2\text{H}_5$ 30g エチルアクリレート 60g 2-スルホエチルアクリレート 10g	エチルメタクリレート 40g エチルアクリレート 45g アクリル酸 15g
9	AW-9	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ 35g エチルアクリレート 65g	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{COC}_4\text{H}_9$ 89g $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 5g アクリル酸 6g

【0219】

【表3】

表-A(つづき2)

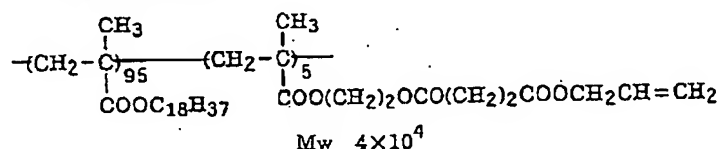
樹脂粒子(AW)の合成例	樹脂粒子(AW)	シード粒子用単量体	フィード用単量体
10	AW-10	メチルメタクリレート 25g メチルアクリレート 60g アクリル酸 16g	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OR}')\text{CH}_2\text{OR}'$ 50g $\text{R}' = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ メチルアクリレート 50g
11	AW-11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O})$ 60g 2-エトキシエチルアクリレート 40g	メチルメタクリレート 20g エチルアクリレート 60g 2-ホスホノエチルアクリレート 20g

【0220】〔第2転写層用樹脂粒子(A₂L)の合成例〕

樹脂粒子(A₂L)の合成例1:(A₂L-1)

下記分散安定用樹脂(Q-2)12g、酢酸ビニル50g、酪酸ビニル40g、ビニル酢酸10g及びアイソパーH 384gの混合溶液を、窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。A.I.V.N. 0.8gを加え、3時間反応した。開始剤を添加して20分後に白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。更に該開始剤0.5gを加え2時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間撹拌し未反応の酢酸ビニ

分散安定用樹脂(Q-2)



【0222】樹脂粒子(A₂L)の合成例2:(A₂L-2)

ルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率90%で平均粒径0.25μmの単分散性良好なラテックスであった。上記白色分散物の一部を遠心分離機(回転数1×10⁴r.p.m.、回転時間1時間)にかけ、沈降した樹脂粒子分を補集、乾燥した。該樹脂粒子分のMwは8×10⁴、Tgは23℃であった。

【0221】

【化27】

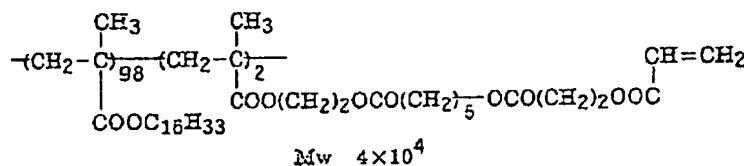
下記構造の分散安定用樹脂(Q-3) 20g及びアイソパーG 382gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度60℃に加温した。これに、メチルメタクリレート45g、エチルアクリレート55g、3-メルカプトプロピオン酸メチル1.2g及びA.I.V.N. 1.0gの混合溶液を滴下時間1時間で滴下し、そのまま更に1時間反応した。更にA.I.V.N. 0.8gを加え2時間反応し、次にA.I.B.N. 0.8gを加えて温度80℃に加温し2時間、更にA.I.B.N. 0.5gを

加えて2時間反応を行った。次に、温度100℃に加温し、減圧度10~20mmHg下に未反応単量体を留去した後、冷却し、200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は、重合率98%、平均粒径0.17μmの単分散性良好なラテックスであった。樹脂粒子分のMwは 1.8×10^4 、Tgは18℃であった。

【0223】

【化28】

分散安定用樹脂(Q-3)



【0224】樹脂粒子(A₂L)の合成例3~9:(A₂L-3)~(A₂L-9)


樹脂粒子(A₂L)の合成例2において、メチルメタクリレート、エチルアクリレートの代わりに下記表-Bの各単量体を用いた他は上記合成例2と同様にして各樹脂粒子(A₂L)の合成を行った。各々の白色分散物は、重合

率90~99%で、平均粒径0.13~0.20μmの単分散性良好なラテックスであった。各樹脂粒子分のTgは10~25℃の範囲であった。

【0225】

【表4】

表-B

樹脂粒子(A ₂ L)の合成例	樹脂粒子(A ₂ L)	単 量 体
3	A ₂ L-3	メチルメタクリレート 86g アクリル酸 14g
4	A ₂ L-4	メチルメタクリレート 10g エチルアクリレート 75g アクリル酸 15g
5	A ₂ L-5	酢酸ビニル 50g 吉草酸ビニル 40g クロトン酸 10g
6	A ₂ L-6	エチルメタクリレート 25g <div style="text-align: center;">  </div> 40g メチルアクリレート 35g
7	A ₂ L-7	CH ₂ =CH-COO(CH ₂) ₂ CO(CH ₂) ₂ Br 25g CH ₂ =CH-COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃ 67g アクリル酸 8g
8	A ₂ L-8	ビニルトルエン 82g 4-ビニルベンゼンカルボン酸 18g
9	A ₂ L-9	エチルメタクリレート 42g メチルアクリレート 45g アクリル酸 13g

【0226】実施例1

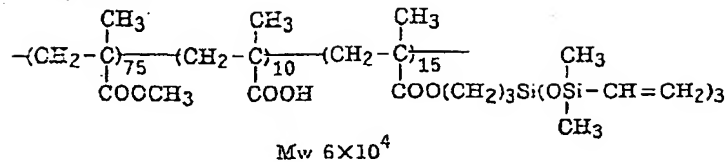
X型無金属フタロシアニン(大日本インキ(株)製)2g、下記結着樹脂(P-1)14.4g、下記結着樹脂(P-2)3.6g、下記化合物(A)0.15g及びテトラヒドロフラン80gの混合物を、500mlのガラス容器にガラス

ビーズと共に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機製作所製)で60分間分散した後、ガラスビーズを分別して感光層分散液とした。

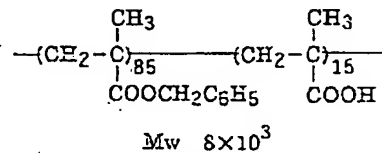
【0227】

【化29】

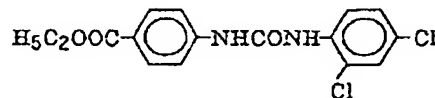
結着樹脂(P-1)



結着樹脂(P-2)



化合物(A)



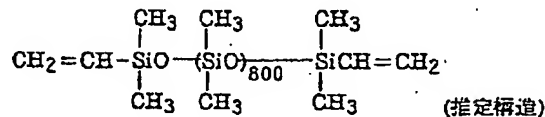
【0228】次いでこの分散液を脱脂処理を施した0.2mm厚のアルミニウム版の上にワイヤーバーで塗布し、指触乾燥した後、110℃循環式オーブンで20秒間加熱した。得られた感光層の膜厚は8μmであった。

【0229】・剥離性表面層の形成
下記構造のシリコン樹脂10g、下記構造の架橋剤1g、下記構造の架橋抑制剤0.2g及び架橋用触媒として白金シリコン樹脂

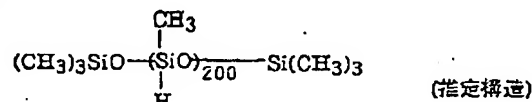
0.1gをn-ヘキサン100g中に含有する塗布物をワイヤーラウンドロッドを用いて塗布し、指触乾燥後、更に120℃で10分間加熱して膜厚1.5μmの表面層を形成した。得られた表面の粘着力は1g・f以下であった。

【0230】

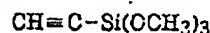
【化30】



架橋剤



<架橋抑制剤>



【0231】以上の様にして得られた表面剥離性を有する感光体を、図2に示す装置に電子写真感光体11として装着し、一次レセプター20としてオフセット印刷用ブランケット9600-A（粘着力80g・f/10mm幅、全体厚み1.6mm、明治ゴム製）を装着した。ここで、転写層形成装置13及び21を別に設けず、液体現像ユニットセット14内に電着ユニット14L₁及び14L₂を併設した。

【0232】次に電子写真プロセスを行った。感光体11を暗所にてコロナ帯電装置18の下を通過させ、+450Vにコロナ帯電をしたのち、あらかじめ原稿からカラーキャナーにより読み取り、色分解し、システム特有

の幾つかの色再現に関わる補正を加えた後、デジタル画像データーとしてシステム内のハードディスクに記憶させてあった情報をもとに、露光装置19として半導体レーザー描画装置を用いて788nmの光で感光体上露光量が25erg/cm²になるように露光した。続いて液体現像剤として電子写真式製版印刷原版的なELP-TX（富士写真フイルム（株）製）を液体現像ユニット14Tに供給し、液体現像ユニット側に+350Vのバイアス電圧を印加し、未露光部にトナーが電着するようにした反転現像を行ない、ついでアイソバーH単独浴中でリンスをして非画像部の汚れを除いた。

【0233】次いで、このトナー画像を形成した感光体

上に、第1転写層(T₁)及び第2転写層(T₂)を形成した。即ち、感光体表面温度を60℃とし、かつ感光体ドラムの周速度を100 mm/秒で回転させ感光体表面にスリット電着装置を用いて下記内容の樹脂粒子分散液(T₁L-1)

樹脂粒子分散液(T ₁ L-1)	
樹脂粒子(AW-1)	20 g (固形分量として)
正荷電調節剤(CD-1)	0.08 g
オクタデシルビニル エーテル/N-ヘキサデシル マレイン酸半アミド(1/1モル比)共重合体	
荷電調整補助剤(AD-1)	0.1 g
ドデシルメタクリレート/メタクリル酸(94/6重量比)共重合体	
をアイソパーGで全量で1.0リットルになる様に調整。	

【0234】続けて、上記第1転写層(T₁)形成と同様にして、下記内容の樹脂粒子分散液(T₂L-1)を用い

樹脂粒子分散液(T ₂ L-1)	
樹脂粒子(A ₂ L-1)	20 g (固形分量として)
正荷電調節剤(CD-1)	0.05 g
荷電調整補助剤(AD-1)	0.1 g
をアイソパーGで全量で1.0リットルになる様に調整。	

【0235】次に、表面温度60℃としたままの感光体1ドラムと、表面温度80℃とした一次レセプター2ドラムを接触させ、ニップ圧4 kgf/cm²、ドラム周速100mm/秒の条件で加熱と加圧を行ったところ、トナー画像は転写層ごと一次レセプター上にすべて転写した。

【0236】続けて、表面温度80℃のまま一次レセプター2ドラムと、120℃に設定された転写用バックアップローラー31及び25℃に設定された剥離用バックアップローラー32の間に、被転写材30としてFuji PSプレートFPD(富士写真フイルム(株)製)に用いられるアルミニウム支持体を導き、ニップ圧を4kgf/cm²、ドラム周速を100mm/秒として加熱と加圧を行ったところ、トナー画像は転写層と共にアルミニウム支持体上にすべて転写し、高画質の鮮明な画像が得られた。

【0237】次に、アルミニウム支持体に転写層を転写した印刷原版を不感脂化処理(即ち転写層除去)して印刷版を作成し、その印刷性能を調べた。即ち、上記の原版を下記不感脂化処理液(E-1)の中に35℃で1分間浸漬して版面をゆるく毛ブラシでこすりながら転写層を除去し、充分水洗した後ガム引きし、オフセット用印刷版を作成した。この様にして得た印刷版を200倍の光学顕微鏡を用いて目視観察したところ、非画像部には転写層の残存は認められず、且つ画像部の細線・細文字等の高解像度域の欠落は認められなかった。

・不感脂化処理液(E-1)
PS版処理剤(DP-4、富士写真フイルム(株)製)を蒸留水で50倍に希釈した溶液(pH12.5)。

【0238】この印刷版を浸し水としてPS版用浸し水(SG-23、東京インキ(株)製)を蒸留水で130倍に希釈した水溶液(pH7.0)を用い、印刷機としてオリバー94型(株)桜井製作所製)を用い、印刷紙として中

1)を供給しながら、感光体側を接地し、スリット電着装置の電極側に+100Vの電圧を印加して樹脂粒子を電着・定着した。この時の第1転写層の膜厚は1.0μmであった。

て第2転写層(T₂)を電着・定着した。この時の第2転写層(T₂)の膜厚は0.5 μmであった。

性紙を使用して、各種オフセット印刷用色インキで印刷した。その結果、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も地汚れの発生しない鮮明な画像の印刷物が6万枚以上得られた。更に、本発明の印刷版による印刷を行った後、通常の操作のまま、次に通常のPS版を用いて印刷したところ、何の問題も生じなかった。即ち、印刷機をPS版等の他のオフセット印刷版と容易に共用できることが確認された。

【0239】以上の様に、本発明によって供されるオフセット印刷版は、半導体レーザー光スキャニング露光方式によって得られる画像再現性が極めて良好で且つそれが印刷物に良好に再現されること、色インキ適性が良く、インキ選択性がほとんどみられず、フルカラー印刷が高耐刷性で得られること、印刷機を他のオフセット印刷版と容易に共用できること等、極めて優れた性能を示すことが確認された。

【0240】比較例1

転写層(T₁)及び(T₂)を設けることなく転写する方法でトナー画像をアルミニウム支持体上に転写形成して本発明と比較した。得られたアルミニウム支持体上の画像にはトナー画像の欠落あるいは画像濃度にムラのある所が見られた。更に細線・細文字等の部分を20倍のルーペで目視観察した所細かな画像の欠落が認められた。また、感光体の表面を観察した所トナー画像の残存が認められた。

【0241】比較例2

トナー画像形成後の転写層として転写層(T₁)のみを設けて、実施例1と同様に転写したところ、アルミニウム支持体上へのトナー画像及び転写層の転写は不充分であり、感光体表面上に残存が認められた。そこで、転写層(T₁)の膜厚を1.5μm(実施例1の転写層全体の厚み

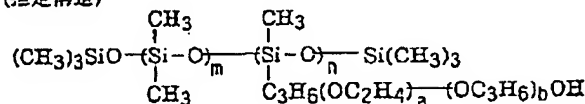
【0242】比較例3

【0243】比較例4

化合物(S-1) シリコン界面活性剤

(SILWet FZ-2171, 日本ユニカー(株)製)

(指定構造)

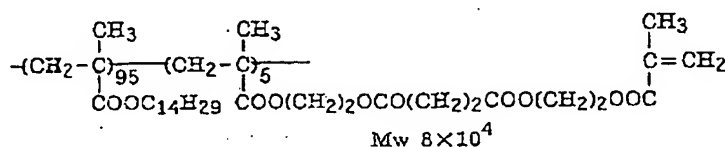


【0248】一方、下記の方法で液体現像剤（LD-1）を調製した。

・トナー粒子の合成

メチルメタクリレート30g、メチルアクリレート70g、
下記の分散ポリマー20g及びアイソパーH 680gの混合
溶液を窒素気流下に攪拌しながら温度65℃に加温した。

分散ポリマー



【０２４４】上記のことから、本発明に従いトナー画像を形成した感光体上に転写層を設けてトナー画像を転写層ごと一次レセプターを介して被転写材上に転写する方法は、感光体上から被転写材上にトナー画像を転写する方法として非常に優れていることが判る。

【0245】实施例2

図2に示される装置に、電子写真感光体としてアモルファスシリコン感光体（京セラ（株）製）を装着した。この感光体表面の粘着力は $230\text{g} \cdot \text{f}$ であった。この感光体への剥離性付与は、装置内で化合物（S）を溶解した溶液に浸漬させる（浸漬方法）ことで行なった。即ち、下記化合物（S-1） 1.5g をアイソパーG1リットル中に溶解した溶液を入れた浴に、上記感光体を周速 $10\text{mm}/\text{秒}$ の回転速度で回転して7秒間触れる様にして処理し、エアースクイズで乾燥した。この様にして得られた感光体表面の粘着力を測定した所、 $2\text{g} \cdot \text{f}$ と低下し、良好な剥離性を示した。

【0246】

【化31】

これに、A.I.V.N. 1.2gを加え2時間反応し、更にA.I.V.N. 0.5gを加えて2時間反応し、更にA.I.V.N. 0.5gを加えて2時間反応した。次に、反応温度を90℃に上げて、30mmHgの減圧下に1時間攪拌し未反応単量体を除去した。室温に冷却後、200メッシュのナイロン布を通して濾過し、白色分散物を得た。得られた分散物の単量体の反応率は95重量%で樹脂粒子の平均粒径は $0.22\mu\text{m}$ で且つ単分散性良好なものであった。粒径はCAPA-500を使用して測定した。

【0249】

【化32】

【0250】・着色粒子の製造

テトラデシルメタクリレート/メタクリル酸(95/5重量比)共重合体10g、ニグロシン10g及びアイソパーG 30gをガラスビーズと共にペイントシェーカー(東京精機(株)製)に入れ、4時間分散してニグロシンの微小な分散物を得た。

【0251】・液体现像剤の製造

上記トナー粒子の樹脂分散物45g、上記ニグロシン分散物25g、ヘキサデセン/半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.2g及び分岐オクタデシルアルコール(FOC-1800、日産化学(株)製)15gをアイソパーG 1リットルに希釈することにより静電写真用液体现像剤(LD

・樹脂粒子分散液(T₁L-2)

樹脂粒子(AW-2)

20g(固形分量として)

正荷電調節剤(CD-1)

0.08g

分枝テトラデシルアルコール

10g

(FOC-1400 日産化学(株)製)

をアイソパーGで全量1.0リットルになる様に調整。

【0254】他方、一次レセプターとして、中空ローラー上に、まず、ゴム硬度75度及び厚さ4mmの天然ゴムシート(コクゴ社(株)製)を固定し、この上にメトキシメチル変性ナイロン樹脂(ダイアミドMX-100 ダイセル化学工業(株)製)からなる2μmの樹脂層を設け、更にこの上に下記の樹脂(a)10g、下記の樹脂(b)

-1)を作製した。

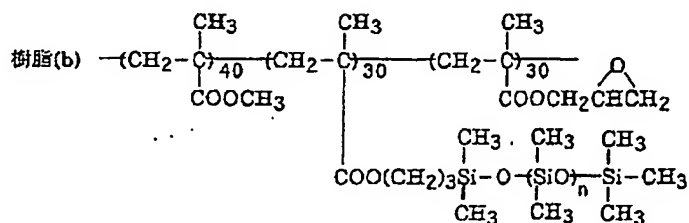
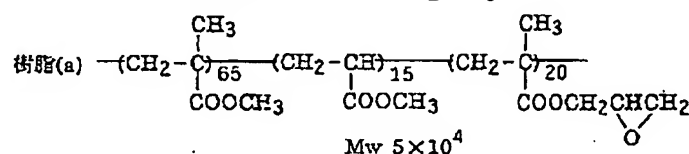
【0252】上記の方法で製造した液体现像剤(LD-1)を用いて現像電極を有する現像装置の電極に+300Vのバイアス電圧を印加し、露光部にトナーが電着するようにした現像を行ない、ついでアイソパーH単独浴中でリンスをして非画像部の汚れを除いた。

【0253】次に、このトナー画像の上に、下記樹脂粒子分散液(T₁L-2)を液体现像ユニットセット14内の電着ユニット14L₁に供給し、温度50℃に設定されている感光体表面上に電着法で第1転写層(T₁)を形成した。但し、現像電極に+80Vの電圧を印加して膜厚0.5μmの膜を形成した。

0.05g、無水フタル酸0.2g、o-クロロフェノール0.02g及びテトラヒドフラン70gからなる溶液を塗布し、120℃で2時間加熱して膜硬化を行い3μmの樹脂層を形成したものを用いた。表面粘着力は150g・fであった。

【0255】

【化33】



【0256】この一次レセプターの表面温度75℃とし、下記内容の樹脂粒子分散液(T₂L-2)を用いて、ドラム周速100mm/秒で回転させながら現像電極に+110Vの

電圧を印加して電着法で、一次レセプター上に膜厚1.0μmの第2転写層(T₂)を形成した。

・樹脂粒子分散液(T₂L-2)

樹脂粒子(A₂L-2)

20g(固形分量として)

正荷電調節剤(CD-1)

0.09g

分枝テトラデシルアルコール

10g

(FOC-1400 日産化学(株)製)

をアイソパーGで全量1.0リットルになる様に調整。

【0257】次に、温度50℃に設定されているトナー画像上に第1転写層(T₁)を形成した感光体ドラムと温度75℃に設定されている第2転写層(T₂)を形成した一次レセプターとを接触させ、ニップ圧4kgf/cm²、ドラム周速100mm/秒の条件下でトナー画像を転写層と共に一次レセプター上にすべて転写した。

【0258】続けて、一次レセプタードラムと、100℃に設定された転写用バックアップローラー31及び温度制御をしない剥離用バックアップローラー32の間に、被転写材30としてFPD用アルミニウム支持体を導き、ニップ圧5kgf/cm²、ドラム周速100mm/秒として加熱と加圧を行ったところ、トナー画像はアルミニウム支持体上に転写され、不感脂化処理液(E-2)

イソプロピルアルコール

20 g

N, N-ジメチルエタノールアミン

15 g

を蒸留水で希釈し、水酸化ナトリウムでpH12.0に調整して全量を1リットルにしたもの。

【0261】この様にして得た印刷版を、200倍の光学顕微鏡を用いて非画像部の転写層の有無及びトナー画像部の欠落の有無を目視観察した。不感脂化処理性は良好で、転写層は完全に除去され、地汚れは見られなかった。且つ画像部の細文字、細線及び網点連続階調の中間部の高精細な画像部においても、トナー画像の欠落は認められず、画像部レジスト性は良好であった。この版を浸し水としてPS版用浸し水(SG-23、東京インキ(株)製)を蒸留水で130倍に希釈した水溶液(pH7.0)を用い、印刷機としてオリバー94型((株)桜井製作所製)を用い、印刷紙として中性紙を使用して、各種オフセット印刷用色インキで印刷した。その結果、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も地汚れの発生しない鮮明な画像の印刷物が6万枚以上得られた。

【0262】以上のように、トナー画像形成用に用いる液体現像剤の種類によっては、トナー画像部と被転写材との充分な密着性を保持させ、印刷時のトナー画像強度を維持するために、転写層ごと転写した後に密着性向上手段を組み合わせてもよい。密着性向上手段として、フラッシュ定着による方法、ヒートロール定着による方法においても同様の効果が得られた。

【0263】比較例5

実施例2において、トナー画像上に本発明の第1転写層(T₁)を設けることなく、トナー画像を第2転写層(T₂)を設けた一次レセプターに転写する方法でトナー画像をアルミニウム支持体上に形成した。得られた画像には、トナー画像の欠落、あるいは画像濃度にムラのある所が見られた。更に細線、細文字等の部分を20倍のルーペで目視観察したところ細かな画像の欠落が認められた。また、感光体の表面を観察した所、トナー画像の残存が認められた。このことは、感光体を繰り返し使用する方法においては、残存トナーの除去のために、感光体表面のクリーニングが必要となり、そのための装置の設

持体上にすべて転写し、高画質の鮮明な画像が得られた。

【0259】このようにして得られた印刷原版をRICOH FUSER モデル592(リコー(株)製)を用いて加熱してトナー部を十分に定着した後、200倍の光学顕微鏡を用いて目視観察したところ、非画像部に汚染は認められず、且つ画像部の細線・細文字等の高解像度域の欠落は認められなかった。

【0260】この印刷原版を下記内容の不感脂化処理液(E-2)中に35℃で20秒間浸漬し、且つその間ゆるくこすりながら転写層を除去し、充分水洗した後、ガム引きし、オフセット用印刷版を作成した。

定あるいはクリーニングによる感光体表面の損傷等が問題となってくる。

【0264】実施例3

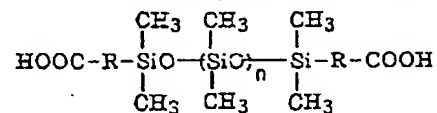
実施例2において、感光体表面に電子写真プロセスを行う同一装置内で化合物(S)を付着又は吸着させて、感光体表面に剥離性を付与する方法として、上記浸漬法に代えて以下の方法を行った。

【0265】(1) 実施例2における化合物(S)適用部分110において、感光体11に剥離性付与のため下記のカルボキシ変性シリコンオイル(TSF 4770、東芝シリコン(株)製)化合物(S-2)のオイルを入れた浴に接したシリコンゴム層を表面に有するメタリングロールを感光体に接触させ周速15mm/秒の回転スピードで、両ドラムを20秒間回転させた。この処理により感光体表面の粘着力は5 g・fとなった。

【0266】

【化34】

化合物(S-2) カルボキシ変性シリコンオイル
(TSF4770, 東芝シリコン(株)製)



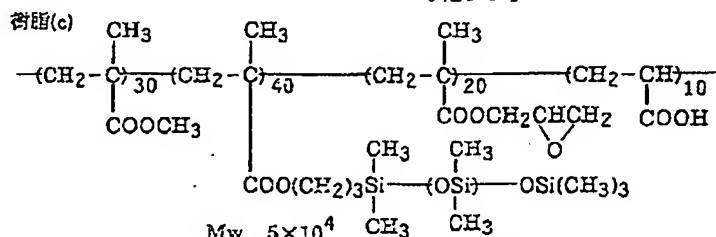
【0267】また、シリコンオイル浴に浸されたメタリングロールと感光体の間にスチレン-ブタジエンゴム層を表面に有するトランスファーロールを介して処理しても、上記と同様の結果が得られた。更には、上記メタリングロール/トランスファーロールを用いる方法において、図4に示す様にメタリングロールとトランスファーロールの間に化合物(S-2)を供給する方法でも、同様に良好な結果が得られた。

【0268】(2) ジメチルシリコンオイル(KF-96L-2, 0, 信越シリコン(株)製)化合物(S-3) 2 gを

均一に含浸させたAW処理フェルト(厚み15mm×巾20mmのウール材質)を感光体に押圧200gで圧接し、感光体を周速20mm/秒の回転速度で30秒間回転した。処理後の感光体表面の粘着力は5g・fとなった。

【0269】(3) 加熱手段を内蔵したゴムローラーに、フッ素系界面活性剤(サーフロン S-141、旭硝子(株)製)化合物(S-4)を含浸させた布を巻きつけたローラーを、表面温度60℃に加熱した後感光体と接触させ、両ドラムを周速20mm/秒の回転速度で30秒間回転した。感光体表面の粘着力は12g・fになった。

【0270】(4) 金属芯ローラーにシリコンゴムを巻いたシリコンローラー((株)金陽社製)を感光体表面にニップ圧500g・f/cm²で当接し、周速15mm/秒の回転速度で10秒間回転した。これにより感光体表面の粘着力は5g・fに低下した。



【0274】まず、一次レセプター上に、転写層形成装置21により、以下の様にして転写層を形成した。即ち、一次レセプターの表面温度を80℃に調節し、且つドラム周速100mm/秒で回転させながら電着法により下記

・樹脂粒子分散液(T₂L-3)

樹脂粒子(A₂L-3)

正荷電調節剤(CD-1)

をアイソパーGで全量1リットルになる様に調節した。

【0275】続けて、下記内容の樹脂粒子分散液(T₁L-3)を用いてバイアス電圧+110Vを印加して樹脂粒

・樹脂粒子分散液(T₁L-3)

樹脂粒子(AW-4)

正荷電用調節剤(CD-1)

をアイソパーGで全量1リットルになる様に調節した。

【0276】次に、実施例1と同様にして感光体上にトナー画像を形成し、表面温度を60℃とした後、上記転写層を形成した温度を90℃に設定した一次レセプターとニップ圧3.5kgf/cm²で圧接し、ドラム周速100mm/秒の速度でトナー画像を一次レセプターの転写層上に転写した。続けて、温度90℃に設定された転写用バックアップローラー及び温度制御をしない剥離用バックアップローラーの間に、被転写材としてストレートマスター(三菱製紙(株)製)を導き、ニップ圧4kgf/cm²、ドラム周速100mm/秒として加熱と加圧を行ったところ、トナー画像は転写層ごと一括してストレートマスター上に転写された。即ち、トナー画像と転写層は剥離時に強制的に冷却することなく被転写材上に転写した。

【0277】この様にして得られたストレートマスター

【0271】これらの方法(1)~(4)によって得られた感光体を用い、実施例2と同様にしてトナー画像の形成、転写層の形成、一次レセプターへの転写、被転写材への転写、印刷版の作成及び印刷を行った。いずれも実施例2と同様の良好な結果を示した。

【0272】実施例4

実施例1で用いたのと同様の感光体を装着し、また、一次レセプターとして、実施例1で用いたブランケット9600-Aのロール表面上に、イソブレンゴム100gに対して下記樹脂(c)7g及びアセチルアセトンZr塩0.002gの混合物を用いて塗膜し、140℃で2時間加熱して硬化膜(膜厚10μm)を形成したものをを用いた(表面の粘着力は120g・fであった)。

【0273】

【化35】

内容の樹脂粒子分散液(T₂L-3)を用いてバイアス電圧+100Vを印加して一次レセプター上に樹脂粒子(A₂L-3)を電着・定着し、膜厚1.0μmの第2転写層(T₂)を形成した。

20g(固形分量として)

0.09g

子(AW-4)を電着・定着し、膜厚1.0μmの第1転写層(T₁)を形成した。

20g(固形分量として)

0.08g

上に形成された複写画像(平版印刷原版)を200倍の光学顕微鏡を用いて目視観察した。非画像部のトナーの地汚れは認められず、またトナー画像及び転写層は感光体に転写残ることなくストレートマスター上にすべて転写した。また、画像部は細線や細文字の欠落のない鮮明な画像が得られた。

【0278】また、この様にして得られた印刷原版をフラッシュ定着方法でトナー部を充分に定着した後、不感脂化处理(即ち転写層除去)して印刷版とし、その印刷性能を調べた。即ち、上記の原版を、温度35℃の下記不感脂化处理液(E-3)中に20秒間浸漬して版面をゆるく毛ブラシでこすりながら転写層を除去し、充分水洗した後、ガム引きし、オフセット用印刷版を作成した。

・不感脂化处理液(E-3)

前記DP-4を蒸留水で60倍に希釈して1リットルとし、これにモノエタノールアミン 3gを加えた溶液 (pH12.3)。

【0279】この様にして得た印刷版を200倍の光学顕微鏡を用いて目視観察したところ、非画像部には転写層の残存は認められず、且つ前記した画像部の細線・細文字、網点等の高解像度域・高精細画像部の欠落は認めなかった。この印刷版を用いて実施例1と同様にして印刷を行ったところ、製版後と同等の極めて優れた画像を有する印刷物を2千枚以上得ることができた。

【0280】比較例6

実施例4において、感光体のトナー画像形成後に転写層 (T_1) を設けない他は実施例4と同様にして (一次レセプター上には転写層 (T_2) を設ける) 転写を行ったところ、ストレートマスター上のトナー画像部は著しい欠落

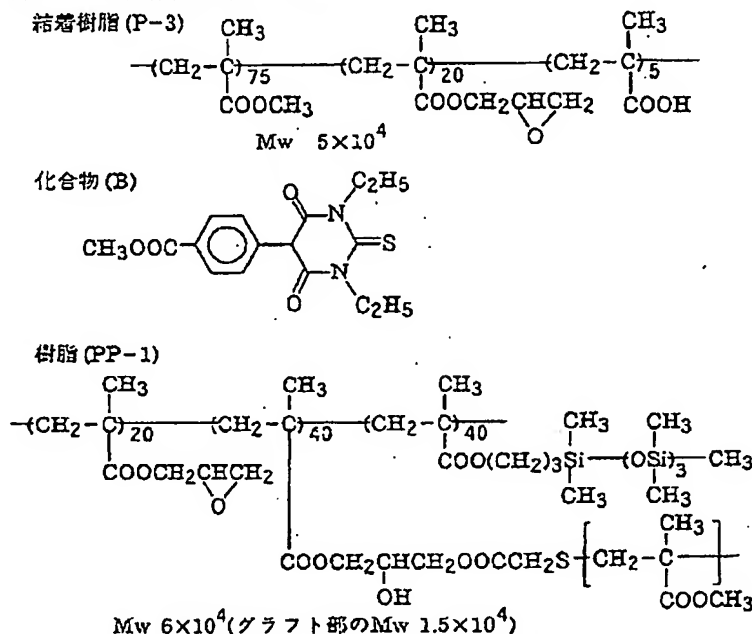
を生じてしまい、感光体上及び一次レセプター上にトナー画像の著しい残存が認められた。

【0281】実施例5

X型無金属フタロシアニン (大日本インキ (株) 製) 1g、下記結着樹脂 (P-3) 8g、下記化合物 (B) 0.15g及びテトラヒドロフラン80gの混合物を、500mlのガラス容器にガラスビーズと共に入れ、ペイントシェーカー (東洋精機製作所製) で60分間分散し、更にこれに下記樹脂 (PP-1) 2.0g、無水フタル酸0.03g及びアセチルアセトンジルコニウム塩0.01gを加えて2分間分散した後ガラスビーズを濾別して感光層分散液とした。

【0282】

【化36】



【0283】次いでこの分散液を脱脂処理を施した0.2mm厚のアルミニウム版の上にワイヤーバーで塗布し、指触乾燥した後、110℃循環式オーブンで20秒間加熱した。更に140℃で1時間加熱した。得られた感光層の膜厚は8μmであった。この感光体の粘着力は2g・fであった。他方、上記感光層において、樹脂 (PP-1) 2.0gを除き、結着樹脂 (P-3) 10gを用いた他は全く同様にして作成した感光層から成る感光体表面の粘着力は420g・fであった。実施例1と同様に転写層を付与して転写させたところ、全く剥離性を示さなかった。

【0284】上記感光体を実施例1で用いた感光体の代わりに用いた他は実施例1と同様にして製版・印刷版の

作成及び印刷を行った。その結果、実施例1と全く同様に非画像部の地汚れの発生がなく、画像部の細線・細文字の欠落の認められない良好な印刷物が6万枚以上得られた。

【0285】実施例6～15

実施例1において、第1転写層用樹脂粒子分散液 (T_{1L-1}) 中の樹脂粒子 (A_{W-1}) 及び第2転写層用樹脂粒子分散液 (T_{2L-1}) 中の樹脂粒子 (A_{2L-1}) の代わりに、表-Cに示す各樹脂粒子を用いた他は実施例1と同様にして印刷原版を作成した。

【0286】

【表5】

表-C

実施例	第1転写層の樹脂粒子	第2転写層の樹脂粒子	実施例	第1転写層の樹脂粒子	第2転写層の樹脂粒子
6	AW-3	A ₂ L-3	11	AW-9	A ₂ L-2
7	AW-6	A ₂ L-2	12	AW-10	A ₂ L-8
8	AW-7	A ₂ L-4	13	AW-11	A ₂ L-9
9	AW-5	A ₂ L-5	14	AW-2	A ₂ L-7
10	AW-8	A ₂ L-3	15	AW-4	A ₂ L-6

【0287】この様にして得たFPDプレート上に形成された各複写画像を200倍の光学顕微鏡を用いて目視観察した。非画像部のトナーの地汚れは認められず、プレート上のトナー画像は感光体上に転写残ることなく全て転写しており、実施例1と同様に細線・細文字等の高解像度域の欠落・乱れ及び網点中間調部の高精細画像

・不感脂化処理液(E-4)

モノエタノールアミン

50 g

ベンジルアルコール

10 g

を蒸留水で希釈し、水酸化ナトリウムでpH12.5に調整した全量1リットルの水溶液。

【0289】この様にして得た各印刷版を実施例1と同様にして平版印刷したところ、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も地汚れの発生しない鮮明な画像の印刷物が5万枚以上得られた。

【0290】実施例16

有機光導電性物質として、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-2,2'-ジメチルトリフェニルメタン5g、

域の網点の欠落・乱れは見られず、複写画像として極めて良好なものであった。

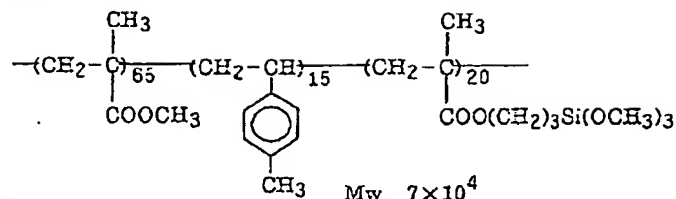
【0288】次に上記の各原版を下記内容の不感脂化処理液(E-4)中に35℃で25秒間浸漬して版面をゆるく毛ブラシでこすりながら転写層を除去し、充分水洗した後、ガム引きし、平版用印刷版を作成した。

下記結着樹脂(P-4)4g、下記樹脂(PP-2)0.6g、下記色素(D-1)40mg、化学増感剤として前記アニリド化合物(A)0.2gを、メチレンクロライド30mlとエチレンクロライド30mlとの混合物に溶解し感光層分散液とした。

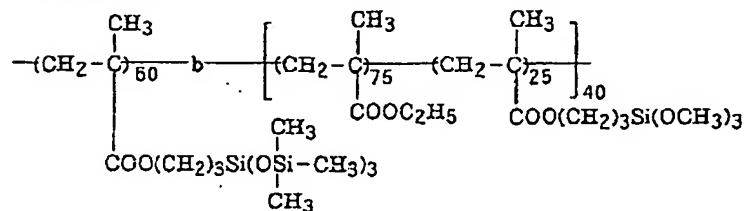
【0291】

【化37】

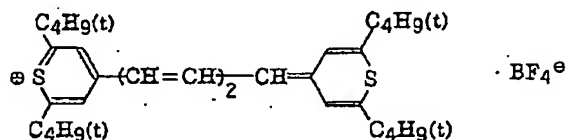
結着樹脂(P-4)



樹脂(PP-2)

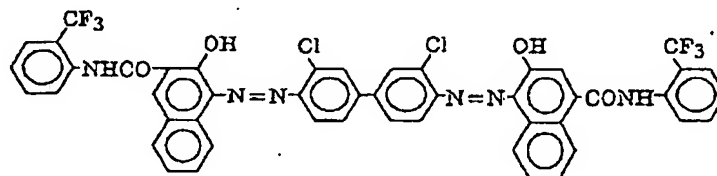
Mw 6×10^4 (-b-: ブロック結合を要す)

色素(D-1)



【0292】この感光層分散液をワイヤーラウンドロッドを用いて導電性透明支持体(厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に、酸化インジウムの蒸着膜を有する。表面抵抗 $10^3 \Omega$)上に塗布して約4 μ mの感光層を有する感光体を得た。感光体表面の粘着力は2g \cdot fであった。この感光体を、実施例1で用いた感光体の代わりに用いた他は実施例1と同様に操作して印刷版を形成し印刷を行った。得られた印刷物上の画像は、実施例1と同様に、地カブリのない鮮明なもので、耐刷性も良好であった。

ビスアゾ顔料



【0295】次に、下記ヒドラゾン化合物20g、ポリカーボネート樹脂(レキサン121、GE社製)20g及びテトラヒドロフラン160gの混合溶液をワイヤーラウンドロッドを用いて上記電荷発生層の上に塗布し、60 $^\circ$ Cで30秒間乾燥し更に温度100 $^\circ$ Cで20秒間加熱して約18 μ mの電

【0293】実施例17

下記構造のビスアゾ顔料5g、テトラヒドロフラン95g及びポリエステル樹脂(バイロン200、東洋紡績(株)製)5gの混合物をボールミル中で十分に粉碎した。次いで、この混合物を取り出し、攪拌下、テトラヒドロフラン520gを加えた。この分散物をワイヤーラウンドロッドを用いて実施例16で用いたのと同じ導電性透明支持体上に塗布して約0.7 μ mの電荷発生層を形成した。

【0294】

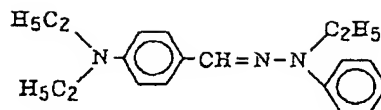
【化38】

荷輸送層を形成し、二層から成る感光層を有する電子写真感光体を得た。

【0296】

【化39】

ヒドラゾン化合物



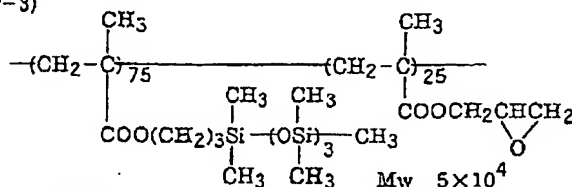
【0297】更に、この感光層の上に剥離性を付与するための表面層を形成するために、下記樹脂 (PP-3) 13g、無水フタル酸0.2g、o-クロロフェノール0.002g及びトルエン100gの混合溶液を、ワイヤーラウンドロッドを用いて膜厚1 μ mになる様に塗布し、指触乾燥

後、更に140℃で1時間加熱した。得られた感光体の表面の粘着力は1g \cdot fであった。

【0298】

【化40】

樹脂 (PP-3)



【0299】この感光材料を、暗所で表面電位-500Vに帯電させた後、He-Neレーザーを用いて633nmの光で、版面での露光量が30erg/cm²になるように露光した。以降実施例1と同様に操作して印刷版を作成し、オフセット印刷を行った。得られた結果は実施例1と同様に良好であった。

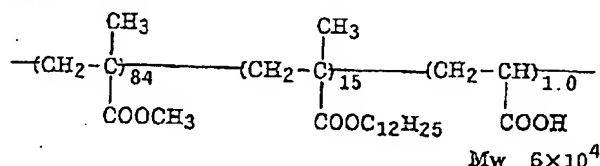
【0300】実施例18

光導電性酸化亜鉛100g、下記結着樹脂 (P-5) 25g、下記樹脂 (PP-4) 3g、無水マレイン酸0.15g、下記色素 (D-2) 0.01g及びトルエン180gの混合物をホモジナイザー (日本精機 (株) 製) に入れ、回転数9 \times 10³r.p.m.で10分間分散した。

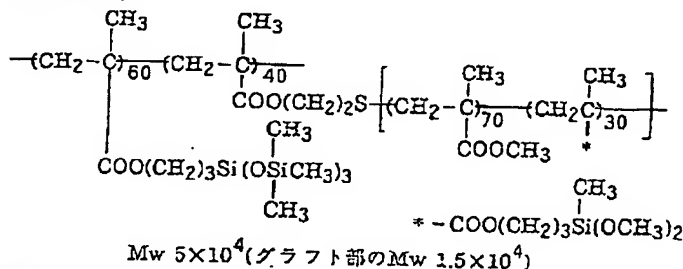
【0301】

【化41】

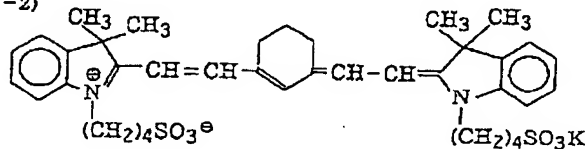
結着樹脂 (P-5)



樹脂 (PP-4)



色素 (D-2)



【0302】次いでこの分散液を導電性処理及び耐溶剤処理を施した0.2mm厚の紙版マスター用原紙の上に塗布量20g/m²となる様にワイヤーバーで塗布し、110℃で15秒間加熱した。この様にして得られた感光体表面の粘着力を測定したところ、2g \cdot fであった。

【0303】この感光体を表面電位-600Vになるよう

に帯電後、半導体レーザー描画装置を用いて830nmの光で露光した後、現像部のバイアス電圧を-100Vに設定して液体現像剤 (ELP-Tトナー、富士写真フイルム (株) 製) を用いて現像し、次にアイソバーGのリンソ浴を通してリンソを行い、ヒートロールで画像を定着した。

【0304】次に、この感光体上に、下記樹脂粒子分散液 (T₁L-4) を用い、感光体を-180Vに帯電して樹

・樹脂粒子分散液 (T₁L-4)

樹脂粒子 (AW-6)

20 g (固形分量として)

荷電調節剤 (CD-1)

0.06g

分枝テトラデシルアルコール

15 g

(FOC-1400 日産化学 (株) 製)

を全量1リットルになるようにアイソパーGで調整。

【0305】他方、上記第1転写層 (T₁) を形成させると同時に、表面粘着力が120g・fに調整された膜厚100μmシリコンゴムで被覆した中空ローラーの内部に赤外線ランプヒーターを組み込んだ一次レセプターをその

脂粒子を電着し、膜厚1.5μmの第1転写層 (T₁) を形成した。

・樹脂粒子分散液 (T₂L-4)

樹脂粒子 (A₂L-7)

20 g (固形分量として)

荷電調節剤 (CD-2)

0.06g

1-オクタデセン/N-ドデシルマレインイミド/N-ドデシル

マレイン酸半アミド (50/25/25モル比) 共重合体

荷電調整補助剤 (AD-1)

1 g

を全量1リットルになる様にアイソパーGで調整。

【0306】感光体の表面温度を50℃として、上記温度70℃となった第2転写層 (T₂) を設けた一次レセプターをニップ圧力3.5kgf/cm²にて圧接し、ドラム周速100mm/秒で回転し、トナー画像を第1転写層 (T₁) とともに一次レセプター上に転写した。続けて、表面温度70℃としたまま一次レセプターと、100℃に設定された転写用バックアップローラー及び20℃に設定された剥離用バックアップローラーの間に、被転写材としてアルパール (日本製箔 (株) 製) をドラム周速100mm/秒で通過させ、アルパール上にトナー画像を転写層とともに完全転写させた。このとき、アルパール上に転写した転写画像の状態を目視評価した所、転写前の感光体上の複写画像と殆ど変わりなく、画像の劣化は認められなかった。ま

た、転写後の感光体及び一次レセプターの表面上には、転写層の残存は全く認められず、転写性は極めて良好であった。

【0307】比較として、上記感光体において樹脂 (PP-4) 3gを用いない他は全く同様にして電子写真感光体を作成したところ、表面の粘着力は400g・f以上であった。上記と同様に転写層を形成し転写させたところ、感光体表面と転写層との界面での剥離性を全く示さなかった。

【0308】次に、アルパール上に転写層を転写した原版を下記内容の不感脂化処理液 (E-5) に温度25℃にて30秒間ゆるくブラッシングしながら浸漬し、転写層を除去し、充分水洗して、印刷版とした。

・不感脂化処理液 (E-5)

メルカプトエタンスルホン酸

10 g

ネオソーブ (松本油脂 (株) 製)

5 g

N, N-ジメチルアセトアミド

10 g

を蒸留水で希釈し、全量を1リットルにした後、水酸化ナトリウムでpH12.0に調整したもの。

【0309】この印刷版を浸し水としてPS版用浸し水 (SG-23、東京インキ (株) 製) を蒸留水で130倍に希釈した水溶液 (pH 7.0) を用い、印刷機としてオリバー94型 ((株) 桜井製作所製) を用い、印刷紙として中性紙を使用して、各種オフセット印刷用色インキで印刷した。その結果、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も地汚れの発生しない鮮明な画像の印刷物が1万枚以上得られた。

実施例2において、化合物 (S-1) 1.5g/リットルの代わりに下記表-Dの各化合物 (S) を用いた他は実施例2と全く同様にして印刷版を作成し、印刷を行った。得られた結果は実施例2と全く同等であった。即ち、これらの化合物 (S) を用いることで感光体表面の剥離性が有効に発現した。

【0311】

【表6】

【0310】実施例19~24

表-D

実施例	化合物(S)	使用量(g/ℓ)
19	(S-5) 高級脂肪酸変性シリコーン(TSF411, 東芝シリコーン(株)製) (推定構造) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{R}'\text{OCORSiO}(\text{SiO})_n\text{SiRCOOR}' \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1.0
20	(S-6) カルボキシ変性シリコーン(X-22-3701E, 信越シリコーン(株)製) (推定構造) $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{RCOOH} \end{array}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.5
21	(S-7) カルピノール変性シリコーン(X-22-176B, 信越シリコーン(株)製) (推定構造) $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}\right]$	1.0

【0312】

【表7】

表-D(つづき)

実施例	化合物(S)	使用量(g/ℓ)
22	(S-8) メルカプト変性シリコーン(X-22-167B, 信越シリコーン(株)製) (推定構造) $\text{HS}-\text{R}-\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{R}-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]$	2
23	(S-9) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_{60}-\text{b}-\text{b}-(\text{CH}_2-\text{C})_{40}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{COOC}_8\text{H}_{17} \quad \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17} \end{array}$ -b- ブロック結合を示す $\text{Mw } 6 \times 10^3$	1.5
24	(S-10) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_{75}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3-(\text{CH}_2-\text{C})_{25}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{CH}_3 \quad \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OCH}_3 \end{array}\right] \\ \quad \quad \quad \\ \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $\text{Mw } 8 \times 10^3$ (グラフト部の $\text{Mw } 3 \times 10^3$)	2

【0313】実施例25

図2に示される装置に、電子写真感光体としてアモルファスシリコン感光体(京セラ(株)製)を装着した。この感光体表面の粘着力は230g・fであった。次いで、電子写真プロセスにより、感光体上にトナー画像の形成を行った。感光体11を+700Vにコロナ帯電をした

・液体現像剤(LD-2)

後、実施例1と同様のデジタル画像データの情報をもとに半導体レーザーを用いて780nmの光で表面露光量が25e_{rg}/cm²になるように露光した。露光部の残留電位は+120Vであった。次に、実施例2で用いた液体現像剤(LD-1)のトナー粒子及び着色粒子を用いて以下の様にして液体現像剤(LD-2)を作製した。

トナー粒子の樹脂分散物	45 g
ニグロシンの着色分散物	25 g
ヘキサデセン／半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体	0.21 g
化合物(S-1)	0.8 g

をアイソパーGで1リットルに希釈した。

【0314】上記の方法で作製した液体现像剤(LD-2)を用いて現像電極を有する現像装置の電極に+300Vのバイアス電圧を印加し、露光部にトナーが電着するようにした現像を行い、次いでアイソパーH単独浴でリンスをして非画像部の汚れを除いた。以下の操作は実施例2と同様に操作して得られた印刷版の性能は、実施例2と同等のものであった。

【0315】比較例7

実施例25において、液体现像剤(LD-2)に化合物(S-1)を含有させずに現像したところ、転写層を設けた後のトナー画像の転写は全くなされなかった。

【0316】実施例26～32

実施例1～18で作成したトナー画像を転写した被転写材(印刷原版)を用いて、不感脂化处理を下記の様に操作してオフセット印刷版を作成した。即ち、下記表-Eの求核性化合物0.2モル、有機溶媒100g及びニューコールB4SN(日本乳化剤(株)製)2gに蒸留水を加え1リットルとした後、処理液のpHを12.5に調整した。各被転写材をこの処理液中に温度30℃で20秒間浸漬し、ゆるくこすりながら不感脂化处理を行った。得られた印刷版を実施例1と同様の印刷条件で印刷したところ、いずれも実施例1の場合と同等の良好な性能を示した。

【0317】

【表8】

表-E

実施例	印刷原版	求核性化合物	有機化合物
26	実施例8の印刷原版	亜硫酸ナトリウム	N,N-ジメチルホルムアミド
27	実施例10の印刷原版	モノエタノールアミン	スルホラン
28	実施例11の印刷原版	ジエタノールアミン	ポリエチレングリコール
29	実施例12の印刷原版	チオリンゴ酸	エチレングリコールジメチルエーテル
30	実施例13の印刷原版	チオ硫酸ナトリウム	ベンジルアルコール
31	実施例15の印刷原版	タウリン	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
32	実施例14の印刷原版	4-スルホベンゼンスルフィン酸	グリセリン

【0318】

【発明の効果】本発明によれば、転写層の転写性が向上し、高精細、高画質の画像を有する印刷物を与える印刷版を得ることができる。更に、転写条件や不感脂化条件を緩和することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するための概略図である。

【図2】一次レセプターとしてドラム方式を採用した、本発明の方法を実施するために好適な装置例を示す図である。

【図3】一次レセプターとして無端ベルト方式を採用した、本発明の方法を実施するために好適な装置例を示す図である。

【図4】化合物(S)の適用部分を示す図である。

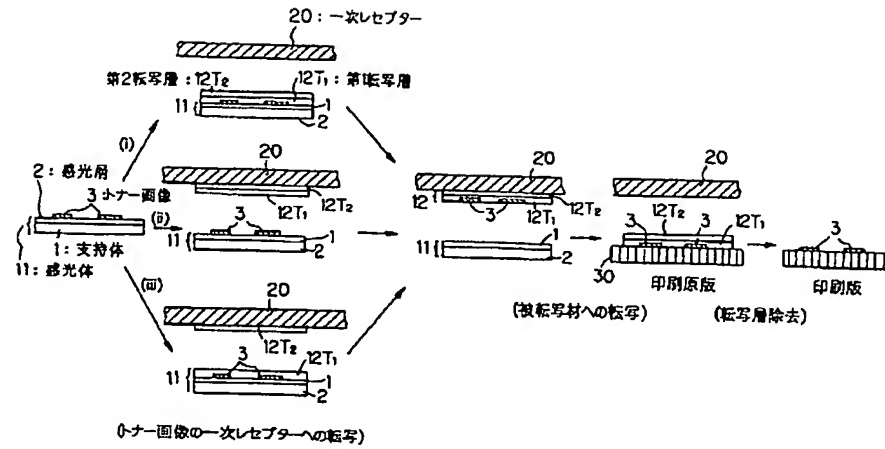
【符号の説明】

- 10 化合物(S)適用装置
- 11 感光体
- 13 転写層形成装置
- 14 液体现像ユニットセット
- 14T 液体现像ユニット
- 14L₁ 電着ユニット
- 14L₂ 電着ユニット
- 15 吸排気ユニット
- 15a 吸気部
- 15b 排気部
- 16 加熱手段
- 17 温度調節手段
- 18 コロナ帯電装置
- 19 露光装置
- 20 一次レセプター

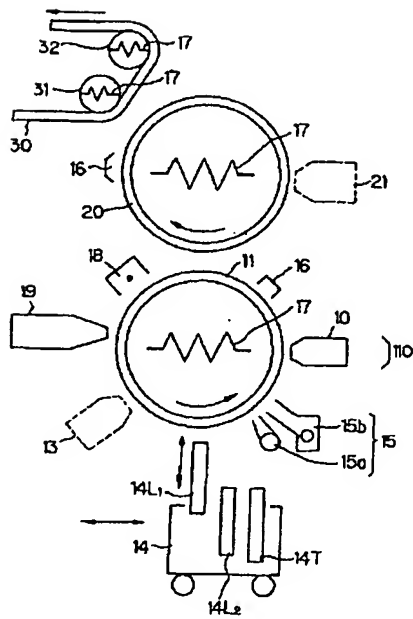
21 転写層形成装置
30 被転写材
31 転写用バックアップローラー
32 剥離用バックアップローラー

110 化合物(S)適用部分
111 トランスファーロール
112 メータリングロール
113 化合物(S)

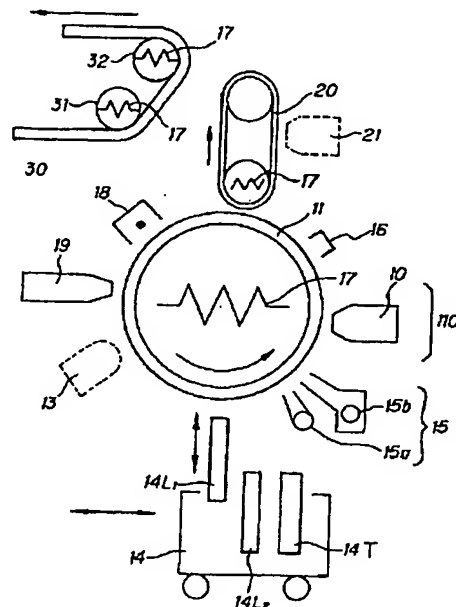
【図1】



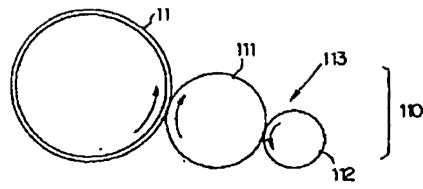
【図2】



【図3】



【図4】



3/7/2 (Item 2 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012511219

WPI Acc No: 1999-317325/ 199927

Positive photoresist composition for far ultraviolet ray exposure -
includes a resin decomposable by the action of an acid

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11109630	A	19990423	JP 97271404	A	19971003	199927 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97271404 A 19971003

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11109630	A	30	G03F-007/039		

Abstract (Basic): JP 11109630 A

In a positive photoresist composition including a resin decomposable by the action of acid, whereby the solubility thereof to alkali is increased, and a compound generating an acid by the irradiation of an active ray of light or a radiation, the resin decomposable by the action of acid to increase the solubility thereof to alkali includes a monomer connected with a carbon-carbon double bond having a polymerisable partial structure of formula: $C(O)OCH(R_1)OR_2$, directly or through a divalent organic connecting group, as a repeated unit (where, $R_1 = H$ or an alkyl; $R_2 =$ alkyl substituted to obtain not less than 100 of a numerical value of inorganic property in an organic conceptual view).

USE - Used in the ultramicro lithographic process and the other photofabrication process, such as the manufacturing of a super LSI and a microchip of high capacity.

ADVANTAGE - The composition is effectively used to the light of 170 - 220 nm of wavelength area, and superior in the adhesion property with a substrate and the standard developing property. A resist pattern profile of high quality can be obtd.

Dwg.0/0

Derwent Class: A23; A87; A89; G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/039

International Patent Class (Additional): H01L-021/027

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109630

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

C 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願平9-271404

(22) 出願日

平成9年(1997)10月3日

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沢210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 育合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

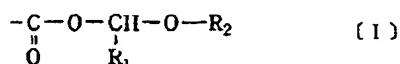
【課題】 基板密着性とパターンプロファイルに優れ、標準現像液適性も備えており、かつ、ArFエキシマレーザー光源に対して吸光度が低い遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の提供。

【解決手段】 (1) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物と、(2) 有機概念図における無機性の数値が100以上である基を有するアセタール型部分構造が重合可能な炭素-炭素二重結合に直接あるいは2価の有機連結基を介して連結されたモノマーを繰り返し単位として含有する酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂とを含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂及び活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂が下記一般式〔I〕で表される部分構造が重合可能な炭素-炭素二重結合に直接あるいは2価の有機連結基を介して連結されたモノマーを繰り返し単位として含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】

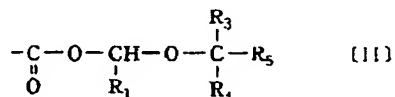


式中、 R_1 は、水素原子又はアルキル基を表し、 R_2 は、有機概念図における無機性の数値が100以上となるように置換されたアルキル基を表す。

【請求項2】 一般式〔I〕で表される部分構造中の置換基 R_2 が、炭素原子数1～12のアルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 一般式〔I〕で表される部分構造が、下記一般式〔II〕で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化2】



式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアリル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアリコキシアルキル基、アシルアミノアルキル基、スルホアミノアルキル基、カルボキシアルキル基、カルボキシアリル基、アシルアミノ基、スルホアミノ基、スルファモイル基、スルホアミノスルホアルキル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アシル基、水酸基又はシアノ基を表す。

【請求項4】 露光する活性光線または放射線の波長が170～220nmであることを特徴とする請求項1～3に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 波長が193nmの活性光線に対して塗設物の厚み1ミクロン当たりの透過光学濃度が1.0以下であるように構成されたことを特徴とする請求項1～4に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロソグラフィ

プロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域を使用して高精細化したパターンを形成するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成では、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外線領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られないので、ノボラック・ナフトキノンジアジド化合物のレジストでは、不十分である。

【0003】 この問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外線などの活性光の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性光の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、基板上にパターンを形成させるように設計された組成物である。

【0004】 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0005】 光酸発生剤と、酸によって溶解性が変化する上記の2成分系や2.5成分系用の樹脂との組み合わせの例としては、アセタールまたはO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特

開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ(特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等)及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を超えるため、高い感光性を示す。

【0006】上記のように、化学増幅系レジストが紫外線や塩素紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシステレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などなどがその例である。そのほかト-ブトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などなどに提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適していても、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0007】したがってArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したステレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号などがある。中でも特開平6-289615ではアクリル酸のカルボキシル基の炭素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0008】さらに特開平7-234511号では、ArF光源用の(メタ)アクリル系樹脂に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクレレート、アクリロニトリル等のアルコール性水酸基やシアノ基を導入して密着性向上を図る技術が開示されている。また、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p545-550及びJournal of Photopolymer Science and Technology,

Vol.9, 1996, p509-522には、基板密着性改善を目的としてメバロニックラクトン等のラクトン構造を着目している。しかし、標準現像液適性(国際的に共通かつ汎用されている標準現像液である2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で満足に性能が現れるように現像できる性質)を付与するためにオーバーコート層を必要とする点が問題であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。

【0009】さらに、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p561-570には、側鎖脂環部位にカルボン酸基をペンダントしたモノマーを活用することにより耐ドライエッチング性と基板密着性の両立を狙った試みが報告されているが、この部分保護ポリマーでは標準現像液適性に問題があり、一部を分子内にアルコール性水酸基を有するモノマーで置き換え、標準現像液適性付与を図っているものの、やはり不十分である。一方、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p529-534及びJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p521-528では、耐ドライエッチング性付与を目的としてポリマー主鎖に脂環部位を導入するとともに、基板密着性付与の観点から脂環部位へのアルコール性水酸基導入を検討している。しかし、基板密着性はまだまだ不十分であり、プロファイルにも課題が残った。

【0010】以上に示したようにArF光源用のフォトレジスト組成物は、活性光に対する透明度が高く、高感度は得られるが、その弱点である基板密着性と標準現像液適性の不十分と、それに伴うパターンプロファイルの不満足に関しては、精力的な開発努力がなされてきた。しかし、いまだにこれらArF光源用の(メタ)アクリル系樹脂の弱点の全てを解決する技術は見いだされていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにエキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することで、つまりこの短波長光源の使用に対して基板密着性、標準現像液適性、パターンプロファイルなどの必要特性を満足するレジスト組成物の開発である。その中でも、とりわけArFエキシマレーザー光源に対して吸光度が低く、基板密着性、標準現像液適性及びパターンプロファイルにすぐれたフォトレジスト組成物の開発が本発明の目的である。

【0012】

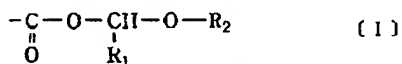
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、適度に親水性を付与した特定構造のアセタール構造を酸分解基として含む樹脂と光酸発生剤の組み合わせによって目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成のポジ型フォトレジス

ト組成物によって達成される。

【0013】1. 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂及び活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂が下記一般式〔I〕で表される部分構造が重合可能な炭素-炭素二重結合に直接あるいは2価の有機連結基を介して連結されたモノマーを繰り返し単位として含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【化3】



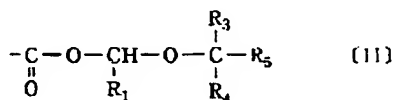
【0015】式中、 R_1 は、水素原子又はアルキル基を表し、 R_2 は、有機概念図における無機性の数値が100以上となるように置換されたアルキル基を表す。

【0016】2. 一般式〔I〕で表される部分構造中の置換基 R_2 が、炭素原子数1～12のアルキル基であることを特徴とする上記1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】3. 一般式〔I〕で表される部分構造が、下記一般式〔II〕で表されることを特徴とする上記1又は2に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】

【化4】



【0019】式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基、アシルアミノアルキル基、スルホアミノアルキル基、カルボキシアルキル基、カルボキシアルコキシアルキル基、アシルアミノ基、スルホアミノ基、スルファモイル基、スルホアミノスルホアルキル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アシル基、水酸基又はシアノ基を表す。

【0020】4. 露光する活性光線または放射線の波長が170～220nmであることを特徴とする上記1～3に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

5. 波長が193nmの活性光線に対して塗設物の厚み1ミクロン当たりの透過光学濃度が1.0以下であるように構成されたことを特徴とする上記1～4に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の構成について詳細に説明する。まず、本発

明の樹脂が有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる一般式〔I〕で表される部分構造について説明する。一般式〔I〕において、 R_1 は、水素原子又はアルキル基を表し、アルキル基の場合は炭素原子数1～12の直鎖又は分岐アルキルが好ましく、より好ましくは炭素原子数1～4の直鎖又は分岐アルキルである。とりわけ好ましい R_1 は、水素原子又はメチル基である。 R_2 は、有機概念図における無機性の数値が100以上であるアルキル基（すなわちアルキル基に置換している各置換基が有する無機性の数値の和が100以上であるアルキル基）を表す。有機概念図は、置換基が有する有機的性質と無機的性質の大きさを数値化して置換基の有機性と無機性の大きさやバランスを概念的に表示した図であるが、詳細は田中善生著「有機概念図」（三共出版社、1983年初版刊行）の第1章（1～31頁）に詳しい。有機概念図における無機性の数値が100以上であることは、比較的高い親水性を有していることを意味している。本発明者は、基板密着性を向上させるためには、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（以後酸分解基とよぶ）がある程度親水性であることが必要であることを見だし、その必要レベルは検討の結果、 R_2 の無機性の数値として100以上であることが判った。

【0022】 R_2 に含ませることのできる親水性の置換基には、アルコール性水酸基、ラクトン環、 COOH 基、アミド基、スルホンアミド基、イミド基、 N -スルフォニルアミド基、 N 、 N -ジスルフォニルアミノ基等が挙げられ、これらは一つあるいは複数含まれてもよい。親水性基を複数含む場合は、その置換基は、エーテル基、鎖状エステル基、カルボニル基、スルフォニル基、スルホン酸エステル基、シアノ基等のそれぞれが複数あるいは前記した親水基と組合わせられている。

【0023】 R_2 は、上記の親水性基を置換基として含んでいるアルキル基であり、具体的には、1級あるいは2級、3級のアルコール性水酸基を有するアルキル基、5～7員環のラクトン環あるいはそれを含有するアルキル基、1級あるいは2級、3級の COOH 基を有するアルキル基、酸素原子とアルキレン基で結合し、炭素数1～8の直鎖あるいは分岐、環状アルキル基に挟まれたアミド基、スルホンアミド基、イミド基、 N -スルフォニルアミド基、 N 、 N -ジスルフォニルアミノ基を含有する置換アルキル基、ポリエチレングリコール基などの複数のエーテル基を含有するアルキル基、エーテル基、鎖状エステル基、カルボニル基、スルフォニル基、スルホン酸エステル基、シアノ基を置換基として有し、且つ1級あるいは2級、3級のアルコール性水酸基を有するアルキル基、エーテル基、鎖状エステル基、カルボニル基、スルフォニル基、スルホン酸エステル基、シアノ基を置換基として有し、且つ5～7員環のラクトン環あるいはそれを含有するアルキル基、エーテル基、鎖状

エステル基、カルボニル基、スルフォニル基、スルホン酸エステル基、シアノ基を置換基として有し、且つ1級あるいは2級、3級のCOOH基を有するアルキル基、エーテル基、鎖状エステル基、カルボニル基、スルフォニル基、スルホン酸エステル基、シアノ基を置換基として有し、且つ酸素原子とアルキレン基で結合し、炭素数1～8の直鎖あるいは分岐、環状アルキル基に挟まれたアミド基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルフォニルアミド基、N、N-ジスルフォニルアミノ基、を含有する置換アルキル基である。

【0024】本発明者は、優れた基板密着性、標準現像液適性及びパターンプロファイルをすべて満足させる R_2 の条件をさらに検討した結果、無機性の数値が100以上であることに加えて、有機性と無機性の適当なバランスも必要であることを知った。この結果から好ましい R_2 の炭素数は、1～12である。無機性の数値が100以上で炭素原子数が1～12である好ましい R_2 は、一般式〔II〕で表されるアルキル基である。

【0025】一般式〔II〕において、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、i-ブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、エトキシエトキシエチル基などのアルコキシアルキル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシアルキル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシプロピル基、ヒドロキシプロポキシエチル基などのヒドロキシアルコキシアルキル基、アセチルアミノメチル基、N-メチルアセチルアミノメチル基、アセチルアミノエチル基、プロピオニルアミノメチル基、プロピオニルアミノエチル基、ブチロイルアミノエチル基などのアシルアミノアルキル基、メチルスルフォアミノエチル基、メチルスルフォアミノエチル基、t-ブチルスルフォアミノメチル基、N-メチルメチルスルフォ

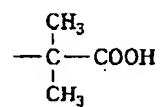
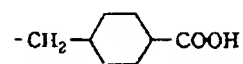
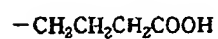
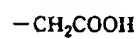
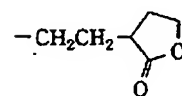
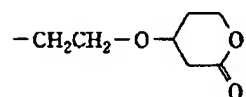
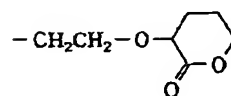
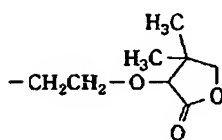
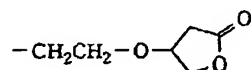
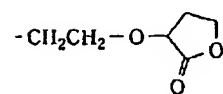
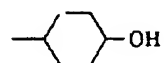
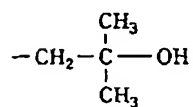
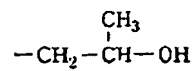
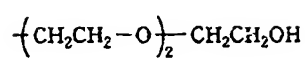
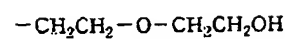
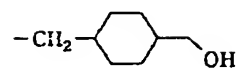
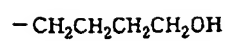
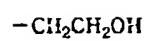
アミノエチル基などのスルホアミノアルキル基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、2-カルボキシプロピル基、3-カルボキシプロピル基などのカルボキシアルキル基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基などのアシルアミノ基、メチルスルホアミノ基、エチルスルホアミノ基、i-プロピルスルホアミノ基、n-プロピルスルホアミノ基などのスルホアミノ基、メチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基などのカルバモイル基、N-メチルメチルスルホアミノスルホメチル基、N-メチルエチルスルホアミノスルホメチル基、N-メチルメチルスルホアミノスルホエチル基などのスルホアミノスルホアルキル基、N-メチルアミノスルホニル基、N-(n-ブチル)アミノスルホニル基、N、N-ジメチルアミノスルホニル基のようなスルファモイル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基、水酸基又はシアノ基を表す。

【0026】これらの各置換基は、さらにアルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、アシル基、アルキルスルホ基と置換されていてもよく、あるいはヒドロキシ基又はヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基、またはアルキル基で置換されていてもよい5～7員環ラクトンと直接あるいはエーテル酸素又はカルボニル基を介して置換されていてもよいが、 R_3 、 R_4 及び R_5 の炭素原子数の総和は、12以下である。

【0027】上記に説明した R_2 で示される特定構造の置換基を有するアセタール型の酸分解基を含有することが本発明の樹脂の特徴であり、それによってパターンプロファイル、基板密着性、標準現像適性等の必要特性を満たした遠紫外線露光用フォトリソ組成物が得られる。上記 R_2 で示される特定構造の置換基の具体例を以下に示すが、 R_2 はこれらに限定されない。

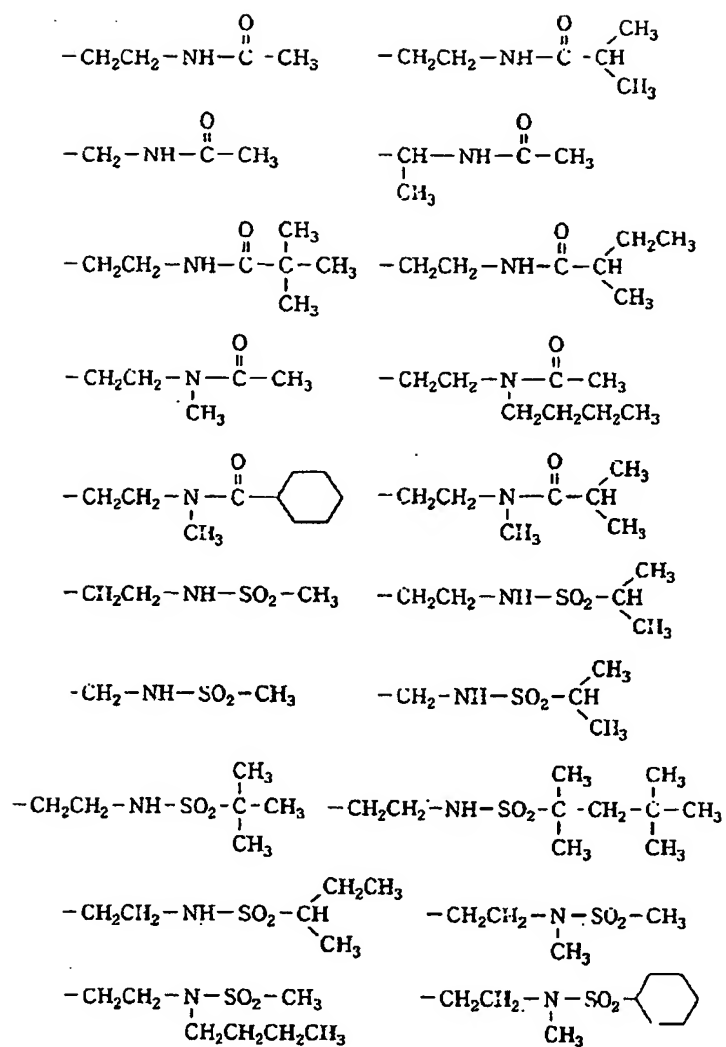
【0028】

【化5】



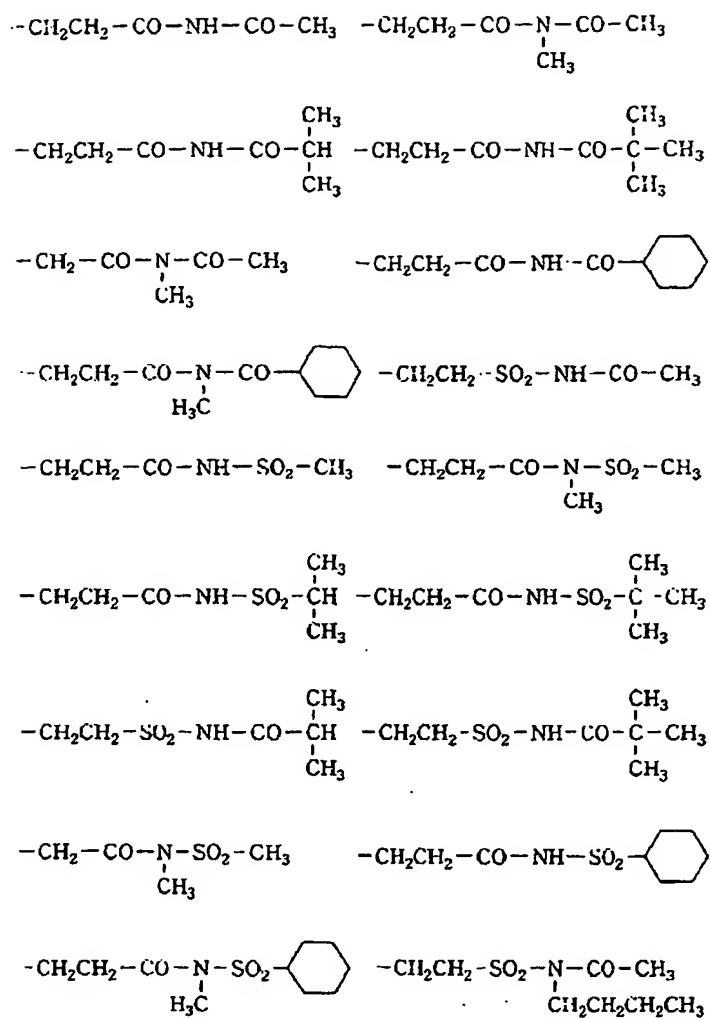
【0029】

【化6】



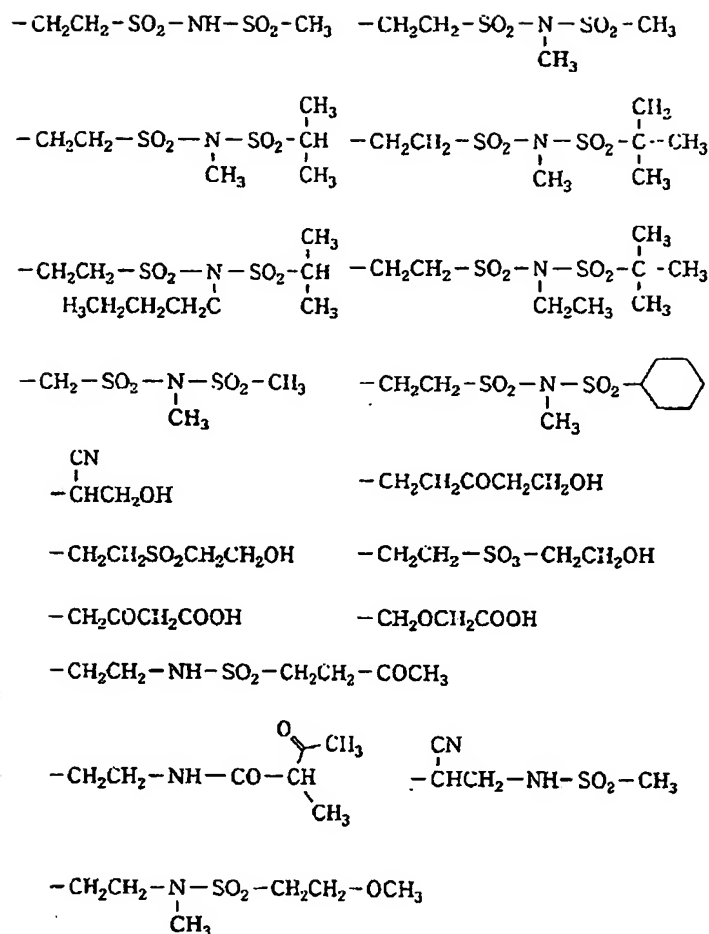
【0030】

【化7】



【0031】

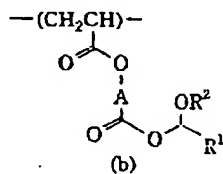
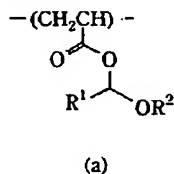
【化8】



【0032】酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる本発明の樹脂において、上記した一般式〔I〕又は一般式〔II〕で示される部分構造は、下記構造式（a）に示すように直接主鎖に、あるいは下記構造式（b）に示すように連結基Aを介して主鎖に結合して繰り返し構造単位を構成する。

【0033】

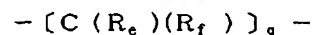
【化9】



【0034】上記構造式において、Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、環状アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される2個の基、あるいはそれら2つ以上を組み合わせた2個の基を表す。また、 R_1 、 R_2 は、一般式〔I〕における場合と同義である。

【0035】上記連結基Aについてさらに具体的に述べ

ると、アルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

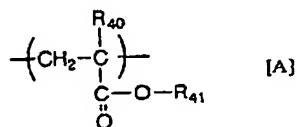


式中、 R_e 、 R_f は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。 q は1～10の整数を表す。また、環状アルキレン基は、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等の各単環あるいは多環環状基の任意のサイトに第2の連結結合を有する2価基である。

【0036】本発明のポジ型フォトレジスト組成物における上記樹脂は、上記一般式〔I〕で示される部分構造を有する繰返し構造単位とともに、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位を含むことができる。分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位としては、例えば下記一般式〔A〕あるいは〔B〕で示される繰返し構造単位を挙げることができる。

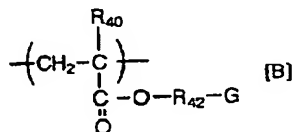
【0037】

【化10】



【0038】

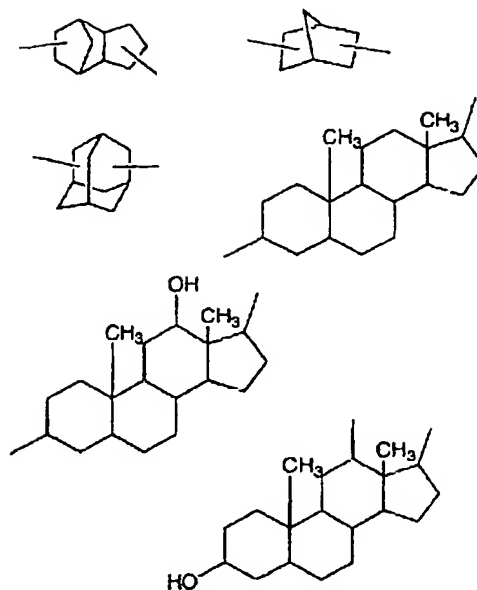
【化11】



【0039】一般式〔A〕中の R_{41} は1価の脂肪族環状炭化水素基である。具体的には、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。一般式〔B〕中、 R_{42} は2価の脂肪族環状炭化水素部位を有する連結基である。 G は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}_{43}$ 又は $-\text{OR}_{43}$ を表す。 R_{43} は3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 $-\text{CH}_2\text{OR}_{44}$ 又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OR}_{44}$ を表す。 R_{44} はアルキル基を表す。 R_{40} は水素原子またはメチル基を表す。 R_{42} の連結基中に含まれる脂肪族環状炭化水素部位としては、例えば、2価のテトラシクロデカニル基や、以下のような構造を挙げることができる。

【0040】

【化12】



【0041】また、上記脂肪族環状炭化水素部位とエステル基、あるいは上記脂肪族環状炭化水素部位と G 基をつなぐ R_{42} 内の連結基としては単結合でもよく、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等の中から選ばれる1つの基もしくは2つ以上を組み合わせた基を挙げることができる。

【0042】 $-\text{COOR}_{43}$ 基もしくは $-\text{OR}_{43}$ 基における R_{43} は、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基等の1-アルコキシエチル基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基等のアルコキシメチル基等の酸の作用により分解する置換基を表す。

【0043】上記分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位の樹脂中の含有量は、全繰返し単位に対して70モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。また、一般式〔I〕の酸分解性基の樹脂中の含有量は、全繰返し単位に対して30モル%以上が好ましく、より好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。本発明の樹脂の構成は、遠紫外光に対して透過度が十分に大きくレジスト組成物の底部まで光の作用が及び、良好なレジストパターンを形成することができる。透過濃度はレジスト膜1ミクロンの厚みあたり1.0以下であるのが好ましい。

【0044】上記本発明に係わる樹脂は、更に一般式〔I〕で示される基、脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位以外に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中で溶解性を増大させる基（酸分解性基ともいう）を含有することができる。このような酸分解性基

としては、上記 $-COOR_{43}$ 、 $-OR_{43}$ 、3-オキシシクロヘキシル基、又は2-オキシシクロヘキシル基が好ましい。具体的には、次のような既存の単量体に相当する繰り返し構造単位が挙げられる。

【0045】例えば、 α -ブチルアクリレート、 α -ブチルメタクリレート、 α -アミルアクリレート、 α -アミルメタクリレート、テトラヒドロフラニルアクリレート、テトラヒドロフラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、アルコキシメチルアクリレート、アルコキシメチルメタクリレート、1-アルコキシエチルメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート、3-オキシシクロヘキシルメタクリレート、2-オキシシクロヘキシルアクリレート、2-オキシシクロヘキシルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0046】上記の樹脂中、このような既存の酸分解性基を有する単量体に基づく繰り返し構造単位の含有率においては、全繰り返し単位に対して、好ましくは50モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。該値が50モル%を越えると、ドライエッチング耐性の劣化する傾向となり、また本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0047】このような樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

【0048】このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0049】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 α -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートな

ど)；

【0050】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0051】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 α -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0052】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 α -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0053】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0054】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテルなど)；

ルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)；

【0055】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0056】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレートなど)又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

【0057】その他にも、一般式〔I〕で表わされる部分構造を含む繰返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば共重合用の単量体成分として加えてよい。上記した更に付加される単量体による繰返し単位の樹脂中の含有量は、一般式〔I〕で示される部分構造を含む繰返し構造単位の総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。99モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0058】上記本発明に係わる樹脂の重量平均分子量は好ましくは、2,000~200,000である。重量平均分子量が2,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0059】上記した一般式〔I〕で示される部分構造を有する繰返し構造単位を含む樹脂は、重合反応に関してはアゾ化合物などのラジカル開始剤を用い、常法に従ってラジカル重合することにより得られる。また、アセタールエステル化反応は、対応するカルボン酸化合物を塩基性条件下でアルコキシハロゲン化メチルと反応出せるか、あるいは酸性条件下ビニルエーテル類と反応させることにより得られる。

【0060】以上に述べてきたように本発明に係わる樹脂は、基板密着性が改良され、ArF光のような遠紫外線領域における光吸収性の強い基を主鎖にも側鎖にも実質的に持たないので、塗設膜の基板面付近にも十分に照射光が及び、それが高い感度と優れたパターンプロファイルをもたらしている。透過濃度が低いことは必要条件であってそれが直ちに優れたレジスト特性に結びつくものではなく、ほかの影響要因も関係することはいうまで

もないが、本発明に係わる樹脂は、かかる必要条件を満たしている。

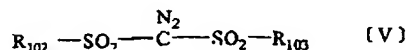
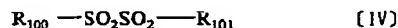
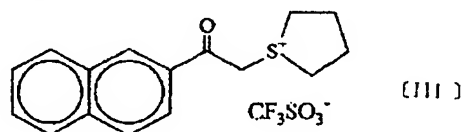
【0061】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、主として上記のような樹脂と光酸発生剤を含む。上記のような樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40~99重量%、好ましくは50~97重量%である。

【0062】次に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物における光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は2つの性質を満たすことが必要である。すなわち、

(1)露光光に対する透明性(但し、光ブリーチ性がない場合)と、(2)レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要条件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。すなわち、特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特開平7-92675号公報、特開平8-27102号公報に記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、および、N-ヒドロキシスクシンイミドスルフォネート類などを挙げることができる。さらにはJ. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994)等に記載があり、下記一般式〔III〕で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式〔IV〕で示すことができるジスルフォン類、下記一般式〔V〕で表される化合物などを挙げることができる。

【0063】

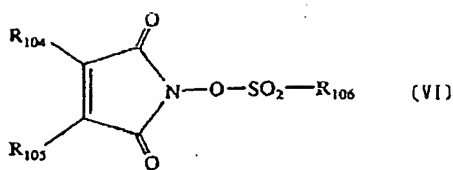
【化13】



【0064】ここで、 $R_{100} \sim R_{103}$ は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。また、下記一般式〔VI〕で示されるN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【0065】

【化14】



【0066】ここで R_{104} 、 R_{105} は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 R_{104} と R_{105} とがアルキレン基を介して結合し、環を形成していてもよい。 R_{106} は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟腦置換体を表す。このようなN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【0067】上記一般式(VI)における R_{104} 、 R_{105} における炭素数1～6個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数6個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。 R_{104} 、 R_{105} がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

【0068】 R_{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数1～20個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4～15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基や、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert-ブチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げることができる。

【0069】このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～15

重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

【0070】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

【0071】以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下がよい。たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、

【0072】J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V.Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0073】米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T.P.Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、

【0074】S.Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E.Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q.Q.Zhu et al., J. Photochem., 36, 8

5,39,317(1987) B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973) D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965) P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975) M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975) J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988) S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985) H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972) S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985) E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6) F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号 米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0075】M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8) G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4) W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo H.A dachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3) 欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物、を挙げることができる。

【0076】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982) S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986) S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988) Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972) J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979) 米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0077】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980) A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971) D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970) 米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

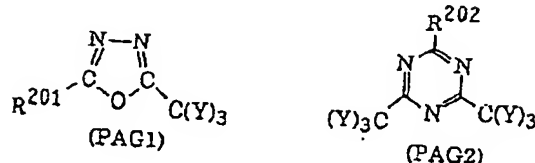
【0078】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PA

G2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0079】

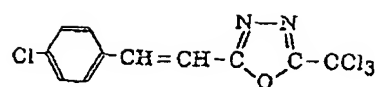
【化15】



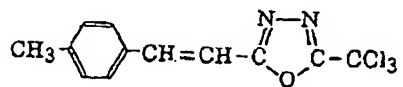
【0080】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0081】

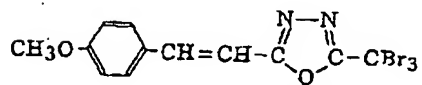
【化16】



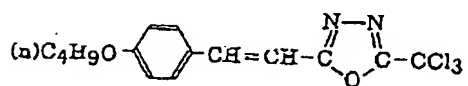
(PAG1-1)

【0082】
【化17】

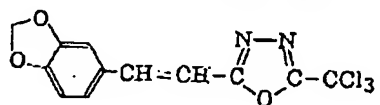
(PAG1-2)



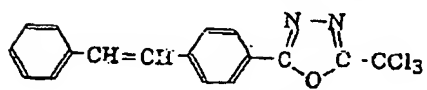
(PAG1-3)



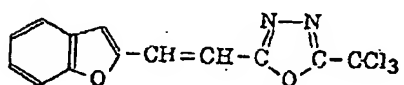
(PAG1-4)



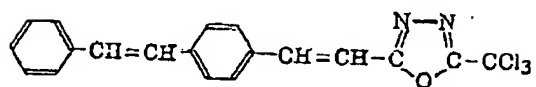
(PAG1-5)



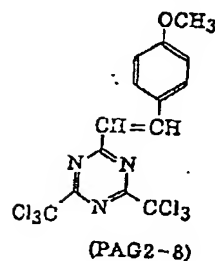
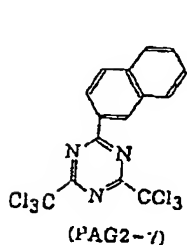
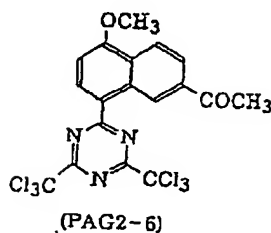
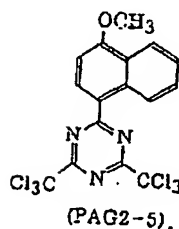
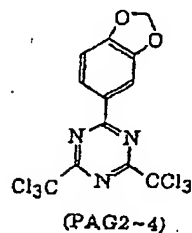
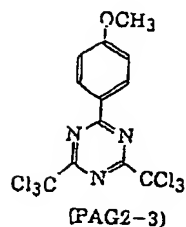
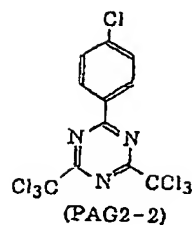
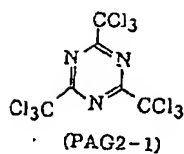
(PAG1-6)



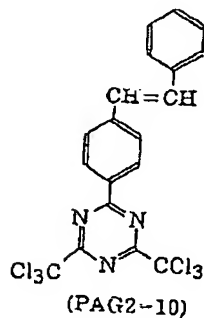
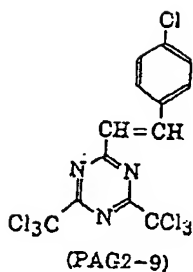
(PAG1-7)



(PAG1-8)

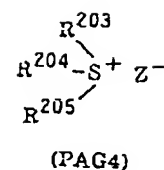
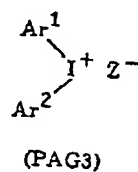


【0083】
【化18】



【0084】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0085】
【化19】



【0086】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

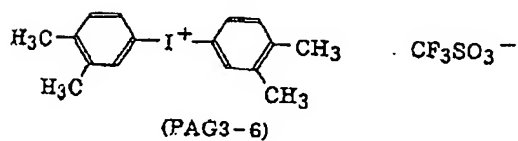
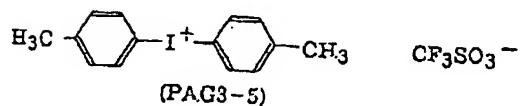
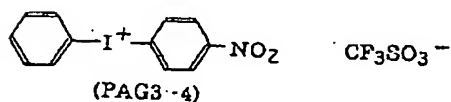
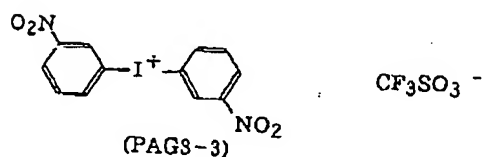
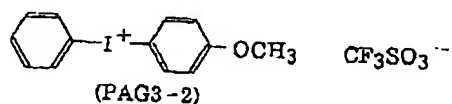
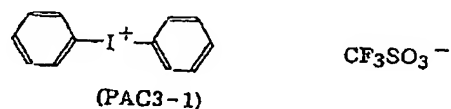
【0087】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子

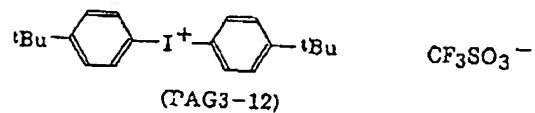
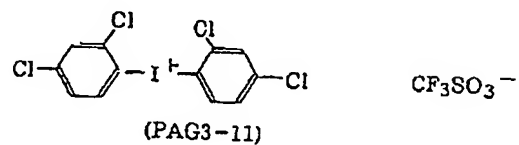
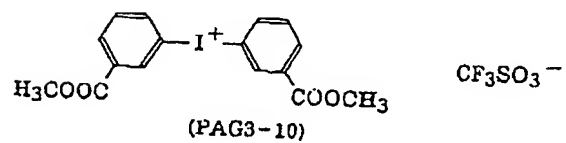
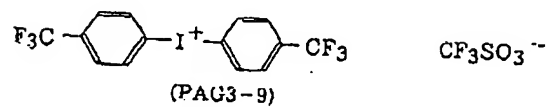
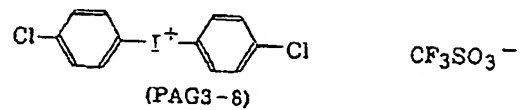
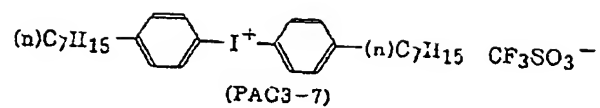
であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

【0088】Z⁻は対アニオンを示し、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

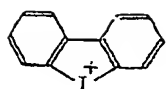
【化20】



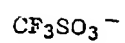
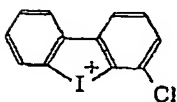


【0091】

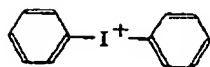
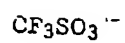
【化22】



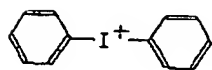
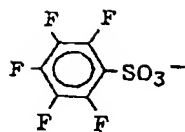
(PAG3-13)

【0092】
【化23】

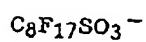
(PAG3-14)

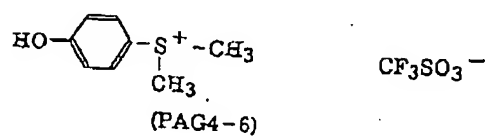
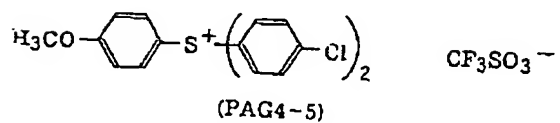
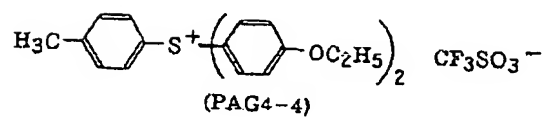
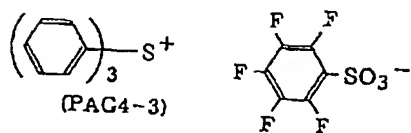
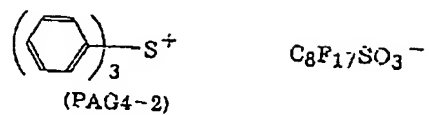
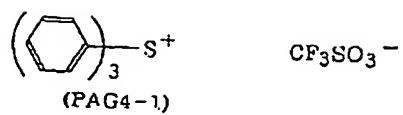


(PAG3-15)



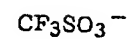
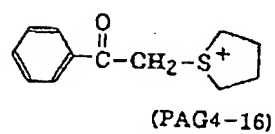
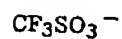
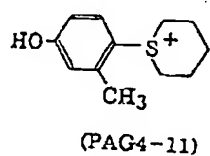
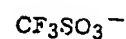
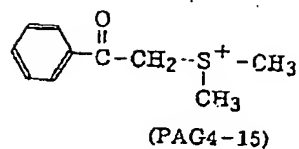
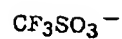
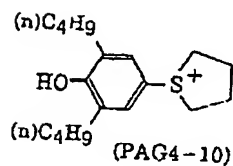
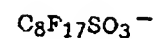
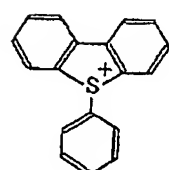
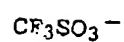
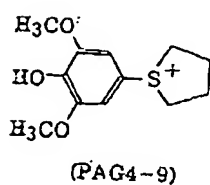
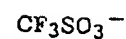
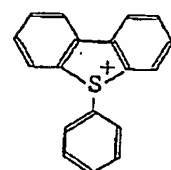
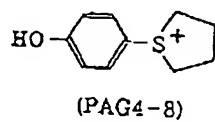
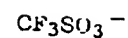
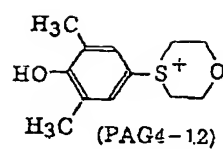
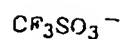
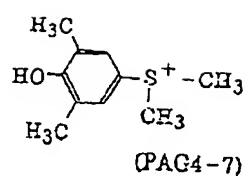
(PAG3-16)





【0093】

【化24】

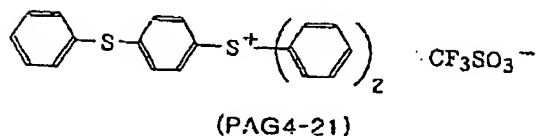
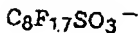
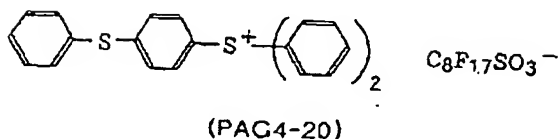
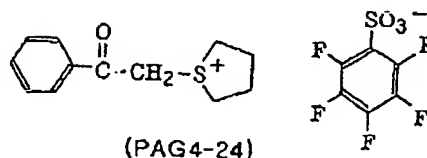
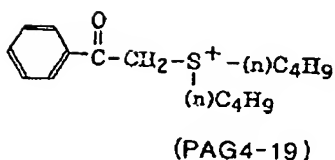
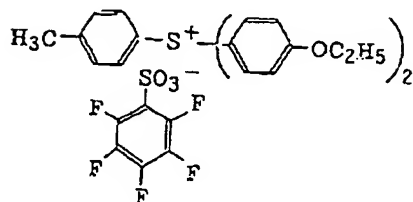
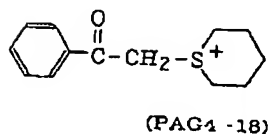
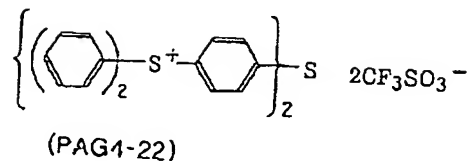
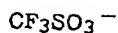
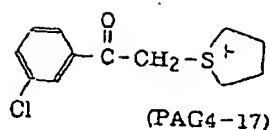


【0094】

【化25】

【0095】

【化26】

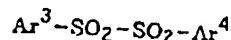


【0096】
【化27】

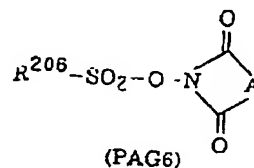
【0097】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0098】
【化28】

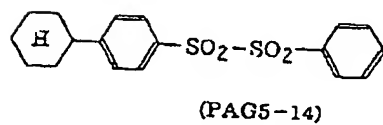
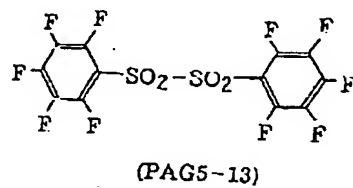
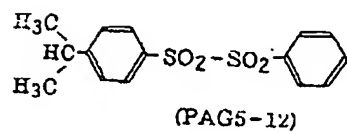
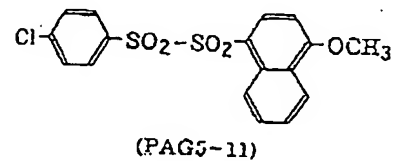
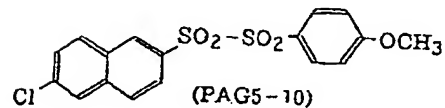
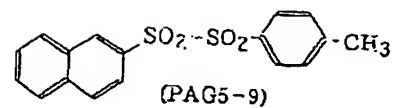
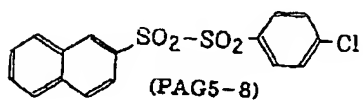
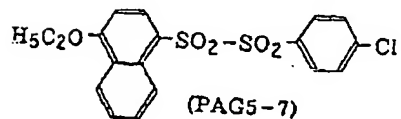
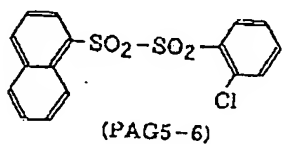
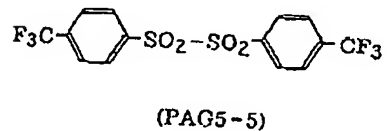
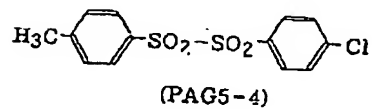
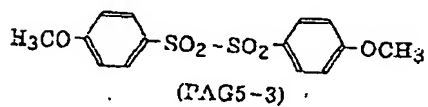
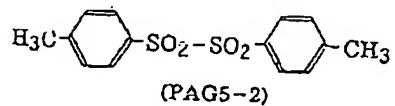
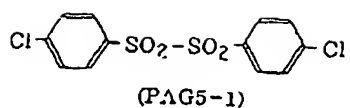


(PAG5)



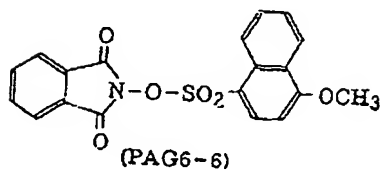
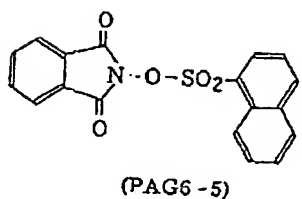
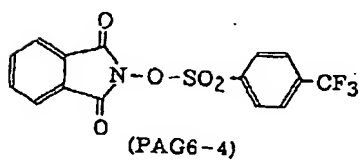
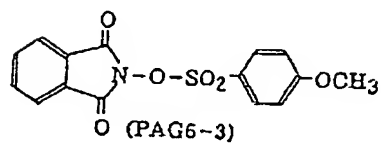
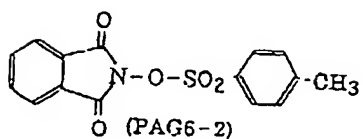
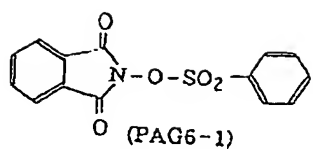
【0099】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】
【化29】

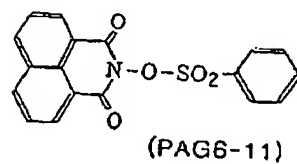
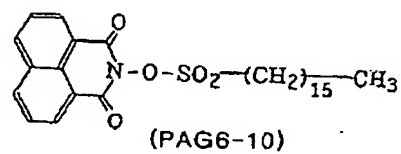
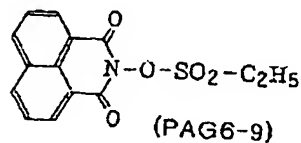
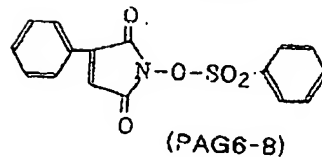
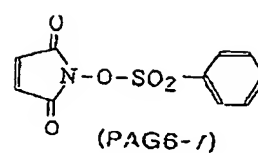


【0101】
【化30】

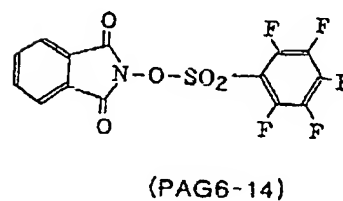
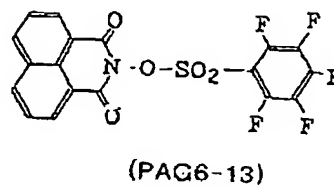
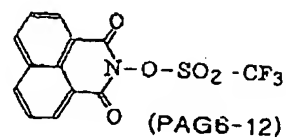
【0102】
【化31】



【0103】
【化32】



【0104】
【化33】



【0105】ポジ型フォトレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を

調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド(—SO₂—NH—CO—)化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド(—SO₂—NH—SO₂—)化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0106】本発明に関する組成物は、特定の溶剤に溶解して用いるとよい。そのような溶剤として好ましいものは、各固形成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、ターシャールブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-ヘプタノンなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0107】また本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、更に必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗

布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4～1.5μmが好ましい。露光手段としては、ArFエキシマレーザーステッパ-露光など、露光波長が170～220nmの範囲に含まれるものが好ましく、特に好ましいのはArFエキシマレーザーステッパ-である。

【0108】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【合成例】

(1) 単量体aの合成

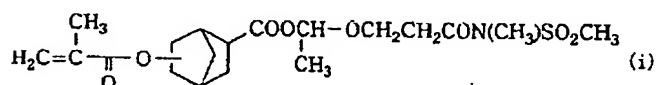
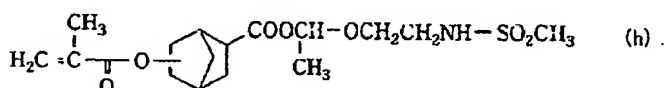
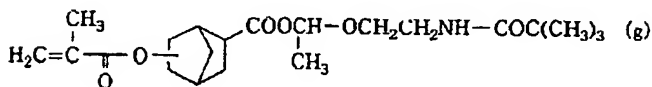
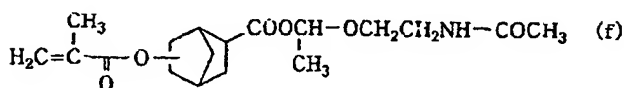
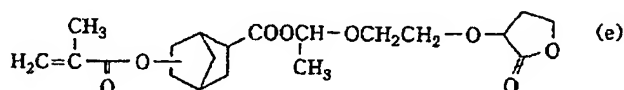
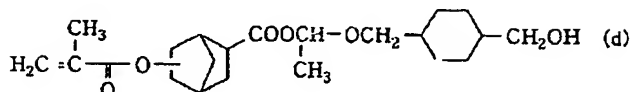
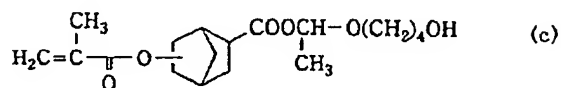
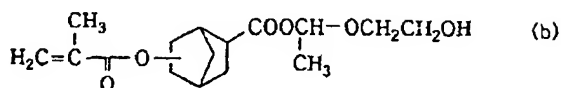
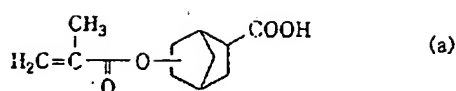
ジシクロペンタジエンを170～180℃に加熱分解後、シクロペンタジエンを蒸留取り出した。得られたシクロペンタジエン21gとト-ブチルアクリレート41gを混合し、12時間40℃で加熱攪拌した。得られた反応混合物を減圧条件下蒸留し、目的のト-ブトキシカルボニルノルボルネン50gを合成した。次に、公開特許公報8-333304記載の方法でト-ブトキシカルボニルノルボルネンとメタクリル酸を反応させた後、ト-ブチルエステル部分を酸加水分解し、目的物である単量体aを得た。

【0109】(2) 単量体bの合成

上記合成例(1)で合成した単量体aと過剰の2-ヒドロキシエチルビニルエーテルをメチルイソブチルケトンに溶解し、少量の2-エチルヘキシルリン酸を加え、窒素雰囲気下24時間攪拌した。反応終了後、重曹水で洗浄、過剰の2-ヒドロキシエチルビニルエーテルを減圧留去し、再度、酢酸エチルに溶解させ、更に5%NaOH水溶液で洗浄、飽和塩水で水が中性になるまで洗浄し、得られた油層を濃縮、目的物である単量体bを得た。同様の方法で下記単量体c～iを合成した。

【0110】

【化34】



【0111】(3) 単量体jの合成

上記合成例(1)で合成した単量体aをトリエチルアミンと予め反応させてアンモニウム塩とした後、これをジメチルホルムアミドに溶解し、クロロメチル-2-ヒドロキシエチルエーテルをゆっくりと滴下し、そのまま3時間、室温下で攪拌した。得られた反応液を濃縮し、ジメチルホルムアミドを留去した。再度、酢酸エチルに溶

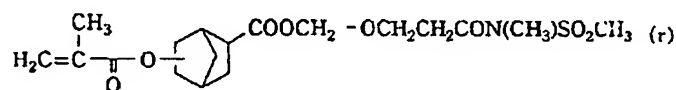
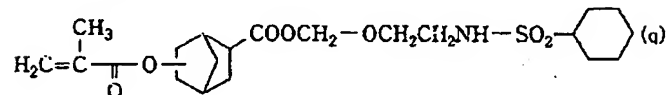
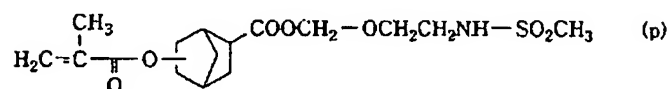
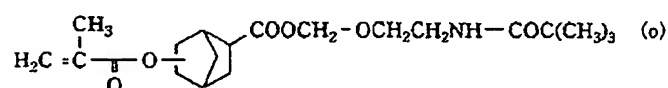
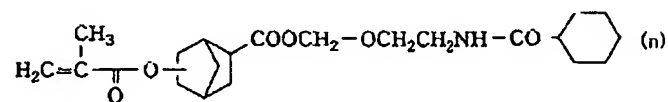
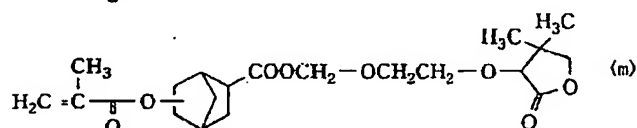
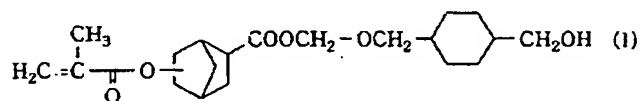
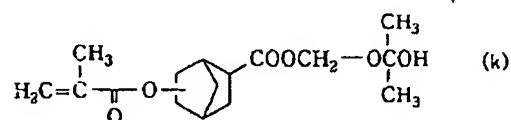
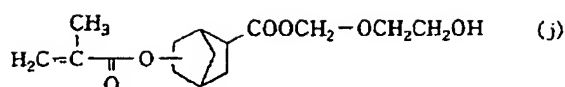
解し、重曹水で洗浄したのち、再度濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し目的物である単量体jを合成した。

【0112】同様の方法で下記単量体k~rを合成した。以上の本発明に係わる単量体b~r及び比較用の単量体s~uの有機概念図における無機性の数値の和は、それぞれつぎの通りである。

b ; 100,	c ; 100,	d ; 100,	e ; 140,
f ; 200,	g ; 200,	h ; 240,	i ; 175,
j ; 100,	k ; 100,	l ; 100,	m ; 140,
n ; 200,	o ; 200,	p ; 240,	q ; 240,
r ; 175,	s ; 85,	t ; 20,	u ; 0,

【0113】

【化35】



【0114】(4) 樹脂Bの合成

単量体aとbをモル比で4/6混合したもの10gをテトラヒドロフラン30gに溶解し、窒素雰囲気とした後、60℃に加温、次いで和光純薬製V-65を200mgを5回に分けて1時間おきに添加し、さらに3時間攪拌した。得られた反応混合物をテトラヒドロフラン100gで希釈し、蒸留水1.5Lに晶析、析出した白色粉体を濾別して目的物である樹脂Bを回収した。得られ

た樹脂BのGPC測定を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は12100であった。以下同様の方法で単量体aと単量体c~rの共重合体(これらのモル比は、4/6)である樹脂C~Rを合成した。

【0115】

【表1】

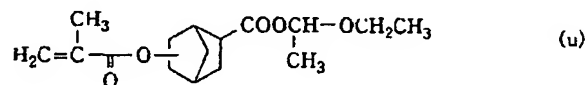
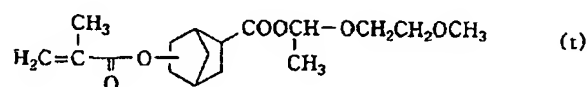
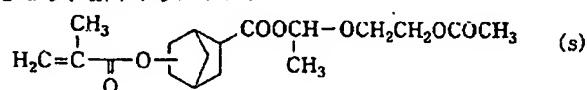
樹脂	単量体	重量平均分子量
B	a, b	12,100
C	a, c	13,500
D	a, d	9,800
E	a, e	11,100
F	a, f	10,100
G	a, g	10,900
H	a, h	9,900
I	a, i	14,100
J	a, j	13,200
K	a, k	10,700
L	a, l	9,700
M	a, m	12,400
N	a, n	11,800
O	a, o	14,500
P	a, p	9,600
Q	a, q	10,600
R	a, r	11,500

【0116】(5) 比較用樹脂S、T、Uの合成
下式で表される単量体s、t及びuと単量体aとを原料
として合成例(4)と同様の一般的ラジカル重合法によ
り比較用樹脂S、T、Uを合成した。得られた樹脂S、
T、UのGPC測定を行ったところ、標準ポリスチレン

換算による重量平均分子量はそれぞれ11400、10
200、9900であった。

【0117】

【化36】

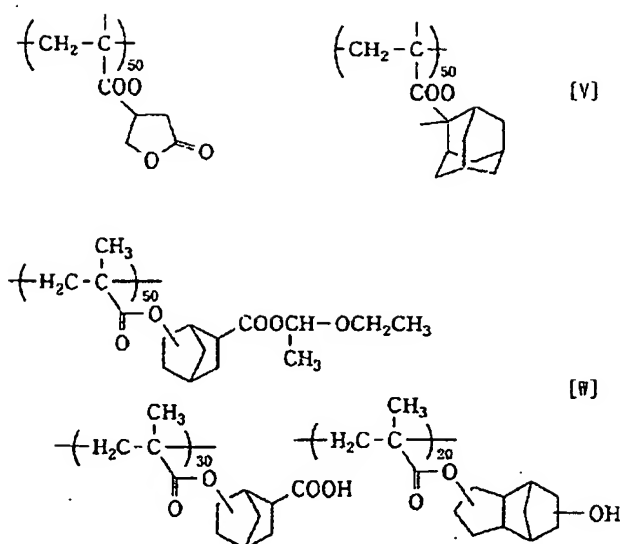


【0118】(6) 比較用樹脂V、Wの合成
Journal of Photopolymer Science and Technology, Vo
1.10, 1997, p545-550記載の方法で下記樹脂Vを、Jour
nal of photopolymer Science and Technology, Vol.1

0, 1997, p561-570記載の方法でアルコールモノマーを
含有する樹脂Wを合成した。

【0119】

【化37】



【0120】(7) 比較用樹脂X、Yの合成
公開特許公報7-234511の実施例10、17記載の樹脂を特許記載の方法に準じて合成し対応する樹脂X、Yを得た。

【0121】〔実施例・比較例〕

(1) 試験用試料の作製

上記合成例で合成した本発明の樹脂B～Rと比較例の樹脂S～Yをそれぞれ1.2gと、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート0.25gとを固形分14重量%の割合で2-ヘプタノンに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過、ポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピニングコートを利用してシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を110℃で90秒間で行い、標準現像液である2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0122】(2) 評価方法

〔パターンプロファイル〕：上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、矩形なものを○、標準現像液に溶解しすぎるためにトップが丸くなるもの、逆に現像性が劣るためにT-トップ形状

を示したものを×として評価した。

【0123】〔密着性〕(残存細線の最小線幅)：線幅0.35μmを再現する露光量を感度として、この露光量で露光して得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察したとき、残存している最も細線の線幅をもって密着性を評価した。即ち、密着性がより高いものは、より細かい線幅のパターンも残存するが、逆に密着性の劣るものは細かい線幅ほど基板界面で密着できず、パターンが剥がれてしまうので残存細線の最小線幅によって密着性を評価できる。

【0124】(3) 結果

評価結果を表2に示す。表2に示されるように、本発明の樹脂B～Rは、比較試料S～Yに較べて優れた密着性(残存最小線幅)とパターンプロファイルを有している。また、これらの樹脂の感度は、ArFエキシマレーザー(193nm)光源に対して十分の透過性を有することを反映して上記試験に支障のない十分の感度を有していた。試料B～Rは、有機概念図における無機性の数値が100以上の酸分解基を繰り返し構造単位の中を含むことで比較用試料S～Yと異なっている。また、比較試料の現像不良品は現像ができていないので、大パターン以外しか現像されていない。従って便宜上線の残っているところを読みとった。

【0125】

【表2】

樹脂	最小再現線幅	プロファイル	樹脂	最小再現線幅	プロファイル
B	0.21	○	N	0.22	○
C	0.22	○	O	0.22	○
D	0.21	○	P	0.23	○
E	0.22	○	Q	0.23	○
F	0.23	○	R	0.22	○
G	0.21	○	S	0.32	×
H	0.22	○	T	0.34	×
I	0.21	○	U	0.35	×
J	0.23	○	V	現像不良 (0.5)	×
K	0.22	○	W	0.28	×
L	0.21	○	X	現像不良 (0.7)	×
M	0.22	○	Y	現像不良 (0.8)	×

【0126】

【発明の効果】以上説明したように本発明の一般式〔I〕に示したアセタール型の酸分解基を含有する樹脂は、特に170nm～220nmという波長領域の光に適し

て、かつ基板密着性に優れ、標準現像適性があり、良好なレジストパターンプロファイルが得られるポジ型フォトリソ組成物を提供できる。